Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

184. BAND, 1. HEFT

MIT 35 TEXTABBILDUNGEN

(ABGESCHLOSSEN AM 10. OKTOBER 1961)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J.F. BERGMANN · MÜNCHEN

1961

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials zur Ermöglichung rascher Veröffentlichung zwanglos in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg 1, Postfach 3027
Fernsprecher 27901; Fernschreibnummer 04-61723
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301; Fernschreibnummer 01-83319

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 184 **Inhaltsverzeichnis** Heft 1

Originalabhandlungen

Seite

Prof. Dr. Dr. h. c. Fritz Feigl zum 70. Geburtstag. Mit einem Bildnis 1

Lauer, K. F., und Y. Le Duigou, Genaue Endpunktsbestimmung in der Potentiometrie. Mit 4 Textabbildungen 4

Khalifa, H., and S. W. Bishara, Solochrome Black P. V. as a New Reagent in Chelatometry. Part III. Spectrophotometric Determination and Titration of Magnesium. With 5 Figures in the Text 11

Pliška, V., Polarographische Bestimmung von Jodid im Überschuß anderer Halogenide an der Platinelektrode. Mit 5 Textabbildungen 17

Asmus, E., J. Kraetsch und D. Papenfuss, Photometrische Bestimmung von Pyridin in Alkohol. Mit 10 Textabbildungen 15

Fortsetzung Seite 3

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

FRESENIUS'

ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ **W. KOCH** **H. LUTHER** **H. SPECKER**

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

184. BAND

MIT 120 TEXTABBILDUNGEN

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN
1961

Alle Rechte, einschließlich das der Übersetzung in fremde Sprachen und das der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung, vorbehalten. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Springer-Verlag OHG / Berlin · Göttingen · Heidelberg
Printed in Germany

Druck: Wiesbadener Graphische Betriebe GmbH

Inhalt des 184. Bandes

Originalabhandlungen

Seite

Abdel-Wahab, M. F., and Saad A. El-Kinawi, Paper Chromatography of Unsaturated Fatty Acids in Linseed Oil Using ^{131}I. With 4 Figures in the Text 40

Asmus, E., J. Kraetsch und D. Papenfuss, Photometrische Bestimmung von Pyridin in Alkohol. Mit 10 Textabbildungen 25

Buck, M., Eine Methode zur raschen photometrischen oder titrimetrischen Gesamtschwefelbestimmung in biologischem Material. Mit 1 Textabbildung . 427

Das, J., and S. Banerjee, Gravimetric Determination of Beryllium with Acetoacetanilide 110

Datta, S. K., and S. N. Saha, Spectrophotometric Studies on the Zirconium Complex of 2-(3,6-Disulfo-8-hydroxynaphthylazo)-1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulfonic Acid. With 4 Figures in the Text 177

De, A. K., and S. K. Majumdar, Cation Exchange Behaviour of Mercury(II) on Dowex 50W-X8. Separation from Mixtures 356

Doerffel, K., Fehlerrechnung und Statistik in der Analytischen Chemie. III. Auswertung und Anlage von Gemeinschaftsversuchen. Mit 8 Textabbildungen 81

Prof. Dr. Dr. h. c. Fritz Feigl zum 70. Geburtstag. Mit einem Bildnis 1

Fischer, W., und W. Ebing, Infrarotspektrometrische Bestimmung von Insecticidgemischen, speziell Lindan, Endrin, Dieldrin und p,p'-DDT. Mit 4 Textabbildungen 259

Giebler, G., Vergleichende Untersuchungen der zur Bestimmung von Aluminiumionen im Wasser gebräuchlichen Methoden. Mit 1 Textabbildung . . 401

Gräbner, H.-J., Potentiometrisches Verfahren zur Bestimmung geringer Borgehalte in Stählen. Mit 5 Textabbildungen 327

Hartkamp, H., Photometrische Silberbestimmung. Mit 7 Textabbildungen . . 98

Jirkovský, R., Bestimmung des Aschengehaltes der Kohle und des Metallgehaltes der Eisenerze durch Beta-Rückstrahlung. Mit 3 Textabbildungen 35

Kainz, G., und H. Horwatitsch, Zur Kenntnis der Vorgänge bei der C-H-Analyse. Über die Verbrennung im leeren Rohr. Mit 6 Textabbildungen . . 363

Khalifa, H., and S. W. Bishara, Solochrome Black P. V. as a New Reagent in Chelatometry. Part III. Spectrophotometric Determination and Titration of Magnesium. With 5 Figures in the Text 11

Khalifa, H., and M. M. Khater, Back Titration with Mercuric Nitrate in Alkaline Medium. Micro-Estimation of Gallium and Indium and Analysis of their Mixtures with some other Metals. With 1 Figure in the Text 92

Kundu, P. Ch., Complexometric Titration of Iron(III) by EDTA using β-Diketones (Acetyl-Acetone and Aceto-Acetic Ester) as Metal Indicators 255

Lauer, K. F., und Y. Le Duigou, Genaue Endpunktsbestimmung in der Potentiometrie. Mit 4 Textabbildungen 4

Leithe, W., Die Titration von Ammoniumsalzen mit alkoholischer Natronlauge. Schnellverfahren zur Düngemittelanalyse. Mit 1 Textabbildung . . 342

Lenk, H. P., Ein Diagramm zur Ermittlung von R_f-Werten bei Mehrfach-Papierchromatographie. Mit 2 Textabbildungen 107

Majumdar, A. K., and B. K. Pal, Determination of Niobium and Tantalum with Quinaldinohydroxamic Acid 115

Mázor, L., und K. M. Pápay, Die maßanalytische Bestimmung des Antibioticums Nystatin in nichtwäßrigen Lösungen. Mit 3 Textabbildungen 272

Mukerjee, H. G., Electro-Chromatography in the Study of Ions. Part IV. Estimation of Nickel by Photo-Electric Scanner. With 1 Figure in the Text 170

Seite

Neeb, K. H., Über flammenphotometrische Untersuchungen der Abhängigkeit der Emission einiger Elemente vom Zusatz organischer Lösungsmittel. Mit 12 Textabbildungen 414
Nickel, H., und A. Pflugmacher, Ein Beitrag zum spektrochemischen Problem der Beeinflussung der Linienintensität durch Unterschiede in der chemischen Bindung. Mit 2 Textabbildungen 161
Pande, C. S., and T. S. Srivastava, Complexometric Titration of Copper(II) using Nitrosochromotropic Acid as a New Metal Indicator 248
Pirtea, Th. I., Eine neue gravimetrische Bestimmungsmethode für Mangan und Cadmium 252
Pliška, V., Polarographische Bestimmung von Jodid im Überschuß anderer Halogenide an der Platinelektrode. Mit 5 Textabbildungen 17
Popa, G., I. Paralescu und D. Mircea, Spektrophotometrische Bestimmungen von Gold(III), Eisen(III), Cer(IV) und Vanadium(V) mit Pikraminsäure. Mit 2 Textabbildungen 353
Popper, E., L. Popa, L. Proinov, R. Crăciuneanu und L. Roman, Ersatz des Schwefelwasserstoffs in der qualitativen und quantitativen chemischen Analyse durch neu synthetisierte Mercaptane. I. Teil 184
Rao, K. Bhaskara, Titration of Oxalic Acid with Ceric Sulphate in HCl, $HClO_4$ and HNO_3 Media using Nitroferroin as Indicator 171
Rathje, W., Eine einfache Austauschersäule. Mit 1 Textabbildung 321
Sassenberg, W., und K. Wrabetz, o-Phthalsäure-di-(3,3,5-trimethylcyclohexyl)-ester als stationäre Phase für die Gaschromatographie von Phenolderivaten. Mit 2 Textabbildungen 423
Skřivánek, V., und P. Klein, Komplexometrische Aluminiumbestimmung in Erzen 360
Sverak, J., Beitrag zur dielektrischen Restwasserbestimmung in borsäurehaltigem Kalkammonsalpeter sowie in kristallisiertem und gepriltem Harnstoff. Mit 2 Textabbildungen 349
Thomann, H., Ein neues photometrisches Auswertungsverfahren bei komplexometrischen Titrationen kleiner Metallmengen. Mit 4 Textabbildungen . . . 241
Wawrzyczek, V., Über eine neue Farbreaktion auf Ascorbinsäure 191
Weibel, M., Die Aluminiumbestimmung in der chemischen Silicatanalyse . . 322
Wroński, M., Mercurimetrische Bestimmung von Cystin 193
Yamaguchi, S., Notiz über die Elektronenbeugungsanalyse von Festkörpern. Mit 4 Textabbildungen 412
Ziegler, M., und H.-D. Matschke, Extraktiv-photometrische Trennverfahren für Gold. II. Die Extraktion von Gold als Polyäthylenglykol-Goldbromid. Mit 3 Textabbildungen 166

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Literatur (G. Jander und Spandau; J. Kucharský und L. Šafařík) 118
Gaschromatographie (R. J. Loyd, B. O. Ayers und F. W. Karasek; M. J. E. Golay; J. J. van Deempter, F. J. Zuiderweg und A. Klinkenberg; F. W. Karasek und B. O. Ayers; H. W. Habgood und W. E. Harris; J. C. Sberuberg und R. E. Poulsen; R. S. Gohlke; L. P. Lindeman und J. L. Annis; I. Halász und G. Schreyer; I. Halász und G. Schreyer; C. Dumazert und C. Ghiglione; O. Folin und V. Ciocalteu; J. Haslam, A. R. Jeffs und H. A. Willis; J. Franc; R. P. W. Scott). Mit 1 Textabbildung 119
Verwendung des Ringofens zur Schwermetallspurenanalyse in Alkali- und/oder Erdalkalilösungen (G. Ackermann; H. Weisz) 123
Spurenanalyse (A. B. Blank) 123

Seite

Potentiometrische und Leitfähigkeitstitrationen von zweiwertigen Säuren und Basen in nichtwäßrigen Lösungsmitteln (N. van Meurs und E. A. M. F. Dahmen; N. van Meurs und E. A. M. F. Dahmen; T. Higuchi und C. R. Rehm) 124
Amperometrische Titration unter Verwendung von Natriumpiperidinthiocarbaminat-Lösungen (Ju. I. Usatenko und K. A. Uvarova) 124
Einfluß von Säuren und Salzen auf die Verwendung von Chrom(II)-chloridmaßlösung (W. U. Malik und K. M. Abubacker) 124
Identifizierung von γ-Strahlern durch Bestimmung der Halbwertszeit und der γ-Energie (T. Westermark und B. Sjöstrand) 124
Neuer Redox-Indicator bei Titrationen in alkalischem Medium (N. S. Frumina und I. S. Mustafin) 125
Schneller Nachweis verschiedener Kationen und Anionen sowie tert. aliphatischer Amine und Pyridine (G. H. Ayres und S. S. Baird) 126
Zwei Geräte zur elektrophoretischen Trennung von Substanzen mit nur wenig verschiedenen Beweglichkeiten (S. Natelson, J. B. Pincus, F. J. Annecchiarico und E. Schmerzler) 126
Elektroden aus Graphitpaste (C. Olson und R. N. Adams). Mit 1 Textabbildung 126
Literatur (H. Hofmann und G. Jander) 278
Standardisierung und allgemeine Normvorschriften für die chemische Analyse (J. Duval; J. Duval; J. Montadat) 279
Untersuchung qualitativ-analytischer Reaktionen (J. Ramírez-Muñoz und L. Capacho-Delgado; J. Ramírez-Muñoz; J. Ramírez-Munoz und L. Capacho-Delgado) 279
Spektrochemische Lösungsanalysen mit besserer Reproduzierbarkeit (W. Guttmann und G. Müller-Uri) 280
Analytische Anwendung der Röntgenstrahlenbeugung (M. Robert, G. Pomey und M. Angeli) 280
Elektrophorese (G. L. Miller) 280
Säure-Basenreaktion in Lösungsmitteln mit niedriger Dielektrizitätskonstante (B. Trémillon) 281
Potentiometrie (C. Liteanu und D. Cörmös) 281
Polarographie (W. H. Reinmuth; P. Delahay; R. D. De Mars und I. Shain; D. E. Smith und W. H. Reinmuth; A. L. Juliard; R. N. Adams, D. E. Walker und A. L. Juliard) 281
Untersuchung an einigen Lösungsmitteln zur Hochfrequenztitration schwacher Säuren (E. L. Grove und W. S. Jeffery; S. F. Ting, W. S. Jeffery und E. L. Grove) 282
Säure-Base-Titrationen und jodometrische Bestimmungen mit dem Hochfrequenztitrimeter (E. Pungor und L. Bálasz) 283
Neue α-Scintillations-Zähltechnik mit hoher Zählausbeute und niedriger Nullrate (N. A. Hallden und J. H. Harley) 283
Bestimmung von Spurenmengen durch Aktivierungsanalyse mit schnellen Neutronen (R. F. Coleman) 283
Physikalische Grundlagen der stereoskopischen Mikroradiographie (W. M. Williams; C. T. Heycock und F. H. Neville) 284
Fällungen mit Oxin (J. I. Hoffman) 284
Bildung von Wasserstoffperoxid in Alkoholen (C. E. Meloan und W. W. Brandt) 284
Anwendung von Fluorescenz- und Chemilumineszenz-Indicatoren bei der chelatometrischen Volumetrie (F. Bermejo, A. Badrinas und A. Prieto) . . . 285
Spektrometrie (A. J. Frisque) 434
Röntgenfluorescenzspektrometrie (J. E. Moore, G. P. Happ und D. W. Stewart) 435
Säulenchromatographie (P. Vestergaard) 435
Gaschromatographie (N. Nicolaides; W. J. A. van den Heuvel; R. Kieselbach) 435
Papierchromatographie (G. G. Blake; W. F. Pickering; W. F. Pickering; M. Lederer; H. Reimers; H. Reimers; H. Reimers; H. Weisz). Mit 1 Textabbildung 436

Seite

Modifiziertes chromatographisches Verfahren zur Trennung und Identifizierung sehr kleiner Metallmengen in kleinen Lösungsvolumina (J. Mahon und A. A. Benedetti-Pichler) 437
Trennung von Metallen durch Adsorption an Anionenaustauschern (B. Trémillon; B. Trémillon; B. Trémillon, C. Cornet, M. Thibault und J. Huré) 438
Verwendung der Graphitelektrode bei voltammetrischen und chronopotentiometrischen Messungen (P. J. Elving und D. L. Smith; P. J. Elving und A. F. Krivis; J. B. Morris und J. M. Schempf) 438
Polarographie (Ja. P. Gochstein) 439
Coulometrie mit der Kohlenstoff-Rußelektrode (J. D. Voorhies und S. M. Davis; R. Glicksman und C. K. Morehouse). Mit 1 Textabbildung . . . 439
Massenspektrometrie (N. R. Mumbach; H. E. Lumpkin und J. O. Beauxis) . 440
Untersuchungen über die photometrische Titration schwacher Säuren im nichtwäßrigen Medium (L. E. I. Hummelstedt und D. N. Hume; L. E. I. Hummelstedt und D. N. Hume; R. H. Cundiff und P. C. Markunas; H. B. van der Heijde; D. B. Bruns und G. A. Harlow; G. A. Harlow und D. B. Bruss) 441
Ausführlicher Bericht über ein Verfahren zur multiplikativen Extraktion (P. Hietala; F. Weygand, A. Wacker und H. Dellweg; E. Hecker) . 441
Thermisches Verhalten einiger Oxide und Nitrate bis zu 1500°C (P. F. Campbell, M. H. Ortner und C. J. Anderson) 441

II. Analyse anorganischer Stoffe

Gravimetrische Bestimmung von Kupfer (J. S. Dave und A. R. Patel; Raju und K. Neelakantam; K. S. Bhatki und M. B. Kabadi) 47
Gold (I. Kraljić; I. Kraljić; Z. Szponar) 47
Komplexometrische Titration von Calcium, Magnesium und Mangan (O. Gjems) 48
Gravimetrische Cadmiumbestimmung mit dem Natriumsalz des 1-Phenyltetrazolin-5-thions (C. E. Moore und T. A. Robinson) 49
Bestimmung kleiner Quecksilbermengen durch Neutronenaktivierung (T. Westermark und B. Sjöstrand) 49
Coulometrische Titration von Bor (H. Iinuma und T. Yoshimori) 49
Beschleunigung des Lösens von sehr reinem Aluminium in Salzsäure (P. M. Houpt und R. A. F. Winia) 49
Verdrängungschromatographisches Verfahren zur quantitativen Analyse von Gemischen der Seltenen Erden (G. Brunisholz und J. P. Quinche) . . . 50
Bestimmung von Aktinium und Radium mit der spektrographischen Kupferfunken-Methode (M. Fred, N. H. Nachtrieb und F. S. Tomkins; F. T. Birks) 51
Verhalten von Blei(II)-ionen am Kationenaustauscher Dowex 50W-X8 (S. M. Khopkar und A. K. De) 51
Zirkonium (D. E. Ryan; S. K. Gatta) 51
Extraktion von Zirkonium und Hafnium aus salpeter- und schwefelsauren Lösungen (G. A. Jagodin und O. A. Mostovaja) 52
Bestimmung von Mikrogrammengen Nitrat in Chromsäure (I. G. McDonald und A. Lench) 52
Einfluß von Chloridionen auf die Nitratbestimmung nach Leithe (C. Heitner-Wirguin und D. Friedman) 53
Gasphasenchromatographische Analyse von Gemischen von Phosphortrichlorid und Phosphoroxychlorid (F. G. Stanford) 53
Bildung und Stabilität von Tellur(VI)-Verbindungen (A. Schneer und M. Ördögh) 53
Spektrophotometrische Bestimmung von Chrom(III) mit ÄDTA (G. den Boef, W. J. de Jong, G. C. Krijn und H. Poppe) 54
Bildung von Interhalogenen (E. Schulek und K. Burger) 55
Mangan (J. J. Lingane und R. Karplus; W. G. Scribner; W. G. Scribner) 55

Seite

Eisen (O. Menis und T. C. Rains; C. A. Lucchesi und C. F. Hirn; C. A. Lucchesi und C. F. Hirn; L. Wolf, H. Franz und H. Hennig) 56
Kobalt (A. G. Foster und W. J. Williams; J. T. Yardley; H. H. Willard und D. Hall; T. R. Ball und M. S. Agruss; W. R. Schoeller) 57
Literatur (C. Mahr) 370
Deuteriumbestimmung (R. N. Jones und M. A. MacKenzie; R. N. Jones und M. A. MacKenzie) 371
Photometrische Bestimmung von Kupfer mit 2,4-Pentandiketon-dioxim (A. H. I. Ben-Bassat und Y. Sa'at; C. Harries und T. Haga) 371
Colorimetrische Goldbestimmung mit Hilfe von Quecksilber(I)-chlorid (G. G. Pierson; W. Dziedzianowicz) 372
Murexidindicator für die chelatometrische Calciumtitration mit ÄDTA (N. A. Ramaiah und R. K. Chaturvedi) 372
Bestimmung von Calcium und Magnesium in hoch Mangan enthaltenden Salzschmelzen (P. Povondra und R. Přibil; P. Povondra und R. Přibil) . . 372
Zinkbestimmung (F. Sierra und C. Sánchez-Pedreño) 373
Quecksilber (S. S. Yamamura; H. Friedeberg; J. Vulterin) 374
Einfacher Apparat zur Neutronenanalyse von Bor (S. Bojin) 374
Bestimmung von Aluminium in Gegenwart von Eisen mit Eriochromcyanin (M. Barrachina-Gómez, L. Gascó-Sánchez und R. Fernández-Cellini) 375
Chelometrische Titration Seltener Erden (G. Asensi-Mora) 375
Bestimmung von Cer(IV) (F. Pino-Pérez, F. Burriel-Martí und J. Valero) 375
Thorium (J. A. Cooper und M. J. Vernon; G. Banerjee; E. G. Owens II und J. H. Yoe) 376
Uran (Y. Yamane und T. Yoshida; J. A. Blay; H. P. Holcomb und J. H. Yoe; H. P. Holcomb und J. H. Yoe; T. Adamski und C. Deptuła) 376
Chromatographische Trennung der verschiedenen Oxydationsstufen von Plutonium (R. Gwóźdź und S. Siekierski) 378
Papierchromatographische Mikrobestimmung von Cyanid in Gegenwart von CNS^-, Cl^- und Br^- (W. Kielczewski und J. Tomkowiak) 378
Bestimmung von Germanium (G. J. Abel jr.) 379
Chelatometrische Bestimmung von Titan neben Niob und Tantal mit PAN als Indicator (E. Lassner und R. Scharf) 380
Untersuchung der Reaktion von 2,2',4'-Trihydroxyazobenzol-5-sulfonsäure mit Zirkonium (M. H. Fletcher) 380
Nachweis von elementarem Schwefel (G. Ingram und B. A. Toms) 380
Eisen (I. M. Kolthoff und B. B. Bhatia; I. M. Kolthoff und D. R. May) . 380
Nickel (D. Kyriacou; R. E. Longo) 381
Überprüfung zweier gebräuchlicher Verfahren zur Abtrennung des Platins und Rhodiums vom Iridium (K. W. Lloyd und D. F. C. Morris; R. Gilchrist und E. Wichers; S. T. Payne) 381
Bestimmung von mg-Mengen Kupfer in Gegenwart von Eisen (A. Hulanicki) 442
Erdalkalien (J. M. Peixoto-Cabral) 442
Thermometrische Titration von Calcium neben Magnesium (J. Jordan und E. J. Billingham jr.) 443
Trennung von Calcium, Strontium und Barium voneinander und von den Seltenen Erden (L. Wish) 443
Trennung des Strontiums von Calcium durch selektive Fällung von Strontiumsulfat (L. Berák und J. Münich) 443
Bestimmung des ^{90}Sr-Gehaltes in verschiedenen Materialien (R. J. Velten und A. S. Goldin) 444
Bor (G. Elliott und J. A. Radley; C. A. Parker und W. J. Barnes) . . . 444
Thorium (J. Benisz, J. Koszelski und J. Stoch) 444
Chromatographie von vierwertigem Protactinium (E. Pluchet und R. Muxart) 445
Uran (J. C. McCue, L. L. Bird, C. A. Ziegler und J. J. O'Connor; C. A. Ziegler, L. L. Bird und D. J. Chleck) 445
Coulometrische Bestimmung von Milligramm-Mengen Plutonium (W. D. Shults) 445

Seite

Abtrennung von Zinn durch Extraktion des Zinn(IV)-jodides mit Benzol (D. D. Gilbert und E. B. Sandell) 446
Komplexometrische Titration von Zirkonium mit Xylenolorange als Metallindicator (A. E. Klygin und N. S. Koljada) 446
Nephelometrische Bestimmung von Hydrazin mit Selendioxid (M. R. F. Ashworth) 447
Schnellbestimmung der Konzentration von Stickstoffwasserstoffsäure und Eisen(III)-ion (E. K. Dukes und R. M. Wallace) 447
Elektrolytische Abtrennung von Wismut neben geringen Cadmiummengen (P. N. Kovalenko) 448
Qualitativer Nachweis von Chromat und Dichromat nebeneinander (W. F. Jones; F. Feigl) 448
Schnelle und saubere Abtrennung geringer Mangan-Aktivitäten (J. M. Matuszek jr. und T. T. Sugihara) 448
Anreicherung einer Eisenprobe an einer kleinen Reagensfläche (F. L. Hahn) . 449
Potentiometrische Titration der Lösungen von Alkalicyanoferraten mit Wismutnitratlösung (Z. Orylski; H. Basińska und K. Orylska; H. Basińska und U. Orylski; H. H. Basińska und Z. Orylski) 450
Nachweis von Submikromengen Kobalt durch die katalytische Beeinflussung der Tiron-H_2O_2- bzw. Tiron-2,7-Dihydroxynaphthalin-H_2O_2-Reaktionen (J. Bognár und O. Jellinek) 450
Endpunktsindizierung und Steuerung automatischer spektralphotometrischer Titrationen von Kobalt, Kupfer oder Eisen mit Äthylendiamintetraessigsäure (H. V. Malmstadt und T. P. Hadjioannou) 451
Ruthenium (A. K. Mukherji; J. Brandštetr und J. Vřešťál) 451

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Methoden zur Zerstörung von organischen Stoffen zwecks anschließender Spurenbestimmung von metallischen Verunreinigungen (Analytical Methods Committee) 58
Mikrobestimmung von Kupfer in organischen Verbindungen (A. P. Terentiev, S. I. Obtemperanskaja und V. N. Lichošerstova; W. Schöniger) 58
Bestimmung von Quecksilber in organischen Quecksilberverbindungen (M. Wroński; M. Wroński) 58
Ultramikrobestimmung von Stickstoff in organischen Substanzen (G. Gutbier und M. Boëtius). Mit 1 Textabbildung 59
Mikrobestimmung von Halogenen und Schwefel in organischen Substanzen (M. N. Čumačenko und V. P. Mirošina) 60
Herstellung von Natriumdiphenylreagens für die Bestimmung von Spuren organisch gebundenen Chlors (R. C. Blinn). Mit 1 Textabbildung 60
Automatisch arbeitender Chloridanalysator für Chloridbestimmungen in verbrennbaren Substanzen (D. M. Coulson und L. A. Cavanagh). Mit 1 Textabbildung 61
Gaschromatographische Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmungsmethode (A. A. Duswalt und W. W. Brandt; O. E. Sundberg und C. Maresch). Mit 1 Textabbildung 285
C-H-Bestimmung in fluorhaltigen Verbindungen (P. R. Wood; R. Belcher und G. Ingram) 286
Mikrobestimmung von Arsen in organischen Verbindungen (T. Onoe). Mit 1 Textabbildung 287
Konduktometrische Bestimmung von Sauerstoff in organischen Verbindungen (N. E. Gelman, Ven-Yun Van und I. I. Brjuškova; N. E. Gelman und Ven-Yun Van) 287
Anwendung der Sauerstoffkolbenmethode bei S-haltigen Substanzen (C. Vickers und J. V. Wilkinson; J. S. Fritz und S. S. Yamamura; W. Schöniger; H. Wagner) 288

Seite

2. Qualitative und quantitative Analyse

Gaschromatographie organischer Verbindungen (G. R. Jamieson; G. R. Jamieson; G. R. Jamieson; G. R. Jamieson) 61
Quantitative Beziehungen zwischen der Peakfläche und der C-Zahl (H. Bredel) 62
Photometrische Bestimmung geringer Mengen Alkohol (M. Tanaka) 63
Chromatographische Trennung von n-Butylalkohol und Isooctylalkohol (T. G. Lipina; J. E. Meinhard und N. F. Hall) 63
Bestimmung ungesättigter Aldehyde mit Bromchlor als Maßlösung (K. Burger und E. Schulek; K. Burger und E. Schulek; E. Schulek und K. Burger) 64
Quantitative papierchromatographische Bestimmung der niederen Fettsäuren (Y. Ueno; E. D. Amstutz und R. R. Meyers) 64
Bestimmung reduzierender Zucker, Uronsäuren und ähnlicher Verbindungen (G. Jayme und G. Hahn; G. Jayme und H. Knolle) 65
Trennung und Charakterisierung von Inositphosphorsäureestern (J. Schormüller und G. Bressau; C. S. Hanes und F. A. Isherwood) 66
Colorimetrische Bestimmung reduzierender Zucker mit 3,6-Dinitrophthalsäure (T. Momose, Y. Mukai und M. Watanabe; T. Momose, A. Inaba, Y. Mukai und M. Watanabe) 66
Chromatographie aromatischer Nitroverbindungen an Polyamid (W. Grassmann, H. Hörmann und H. v. Portatius) 67
Beziehungen zwischen den Massenspektren und der Struktur aromatischer Alkohole und Phenole (T. Aczel und H. E. Lumpkin) 67
Polarographische Kontrollmethode bei der Herstellung von Kontaktanthrachinon (Z. I. Fodiman und A. S. Levin) 67
Identische Polarogramme von Furazolidon und Nitrofurazon (H. P. Moore und C. R. Guertal) 68
Identifizierung und Unterscheidung von Piperazin, Pyrazin, Pyridazin und Pyrimidin durch Mikrokristallfällung (B. Berisso) 68
Trennung einiger leichter Kohlenwasserstoffe durch Adsorptions-Gaschromatographie (T. A. McKenna jr und John A. Idleman) 288
Bestimmung von 1,3-Chlorbrompropan neben dem isomeren 1,2-Chlorpropan (I. Krasznai und Z. Tóth) 289
Analytische Verfolgung der Rektifizierung von Isopren (Z. Dolejšek, O. Grubner, V. Hanuš, I. Kössler, B. Matyska und J. Vodehnal; I. Kössler und J. Vodehnal) 289
Gas-Flüssigkeits-Chromatographie von Fettalkoholen (W. E. Link und R. A. Morrissette; W. E. Link, R. A. Morrissette, R. A. Cooper und C. F. Smullin; W. E. Link, H. M. Hickman und R. A. Morrissette) 290
Titrimetrische Bestimmung von aliphatischen Thiolen (B. Saville) 290
Papierchromatographische Auftrennung der 2,4-Dinitrophenylderivate von Aminen (A. M. Asatoor; W. Grassmann, H. Hörmann und H. Endres; J. W. H. Zijp; F. Micheel und P. Albers) 290
Enzymatische Mikrobestimmung der primären Aminogruppe (T. S. Ma und R. Breyer) 291
Vorprüfung auf Verbindungen, die beim Erhitzen Wasser bzw. Ammoniak abspalten (F. Feigl und J. R. Amaral) 291
Bestimmung von Phosphoniumsalzen und Phosphormethylenverbindungen des Typs $R_3P{=}CH{-}COR'$ (S. T. Ross und D. B. Denney) 292
Volumetrische Bestimmung von organischen Phosphorsäurehalogeniden und Pyroesterverbindungen (S. Sass, I. Master, P. M. Davis und N. Beitsch) 292
Analyse von Paraformaldehyd (S. Chwaliński und W. Skorupski) 293
Papierchromatographische Untersuchung von säurebehandeltem Sedoheptulosan (A. Bevenue und K. T. Williams) 293
Fluorimetrischer Nachweis von 3,4-Benzpyren (B. Muel und G. Lacroix; B. Muel und M. Hubert-Habart) 293
Bestimmung von Diazinon (A. Irudayasamy und A. R. Natarajan) 294

Seite

Quantitative Bestimmung von Hydrochinonen und Chinonen (H. Wachsmuth und R. Denissen) 294
Chromatographische Trennung und Identifizierung der Toluidinisomeren in Gegenwart der Nitro-o-toluidine (F. Iohan; A. Miss und F. Segal) . . . 294
Gaschromatographische Analyse von chlormethylierten Phenyläthern (W. B. Trapp, J. L. Pillepich und E. D. Ruby; F. Ullman und P. Sponagel) . . 295
Verwendung von Polyamidpulver zur Chromatographierung von Flavonoiden (J. Davídek) 295
Gaschromatographische Trennung und Bestimmung von Terpenen (W. J. Zubyk und A. Z. Conner) 296
Bestimmung von Piperazin (I. Grecu und E. Curea) 296

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Weinuntersuchung (H. Eschnauer und R. Neeb; R. Neeb; L. Nykänen; H. Konrad) 69
Bestimmung des Methanolgehaltes im Sprit mit Chromotropsäure (L. Uino und T. Salo; E. Bremanis) 71
Speiseeis (L. Reinhardt; H. Thaler; H. Fincke; T. C. Chou und J. Tobias; K. T. Whistler und J. L. Hickson) 71
Bestimmung von Nordihydroguajaretsäure in Schweinefett (B. A. J. Sedláček) 72
Komplexometrische Semimikrobestimmung von Butylhydroxyanisol in Schweinefett (B. J. L. Sedláček; B. A. J. Sedláček) 73
Colorimetrische und elektrophoretische Bestimmung von Glutaminsäure in Gegenwart von β-Aminobuttersäure (P. Linko; P. Linko) 74
Bestimmung von Butylhydroxyanisol und Butylhydroxytoluol in Kartoffelflocken (V. J. Filipic und C. L. Ogg; C. Anglin, J. Mahon und R. Chapman) 74
Trennung der in Tomatenpüreefiltrat enthaltenen organischen und anorganischen Säureanionen (D. B. Bradley; C. S. Marvel und R. D. Rands; J. W. H. Lugg und B. T. Overell; M. C. Buch, R. Montgomery und W. W. Porter) 75
Bestimmung der fettfreien Milchtrockensubstanz (J. H. Halliday, E. H. W. J. Burden und J. J. Lamont) 75
Quantitative Bestimmung von p-Hydroxybenzoesäure (F. Kiermeier, R. Jarczynski und B. Seemüller) 76
Vitamine (I. M. Jakovljevic; R. Tardif; K. Myszkowska; K. Myszkowska, J. Tautt, S. Tuszyńska und W. Wozniak; E. D. Snell und L. D. Wright; L. Wildemann; H. Kaiser und L. Wildemann; W. Feldheim) 76
Colorimetrische Bestimmung von Dodecylguanidinacetat-Rückständen auf Obst (W. A. Steller, K. Klotsas, E. J. Kuchar und M. V. Norris) . . 382
Bestimmung von Äpfelsäure in Ahornsirup (C. O. Willits; C. O. Willits) . . 383
Bestimmung von Thioharnstoff in den Schalen von Citrusfrüchten (W. O. Winkler) 383
Extraktion saurer Farbstoffe mit quartären Ammoniumbasen (B. Drevon und J. Laur; J. Vollaire-Salva) 383
Routinebestimmung von Saccharose in gezuckerter Kondensmilch (F. E. Murphy; J. H. Lane und L. Eynon) 383
Bestimmung des Eigehaltes in Eierteigwaren (K. Braunsdorf; Weibull-Stoldt; R. Strohecker, R. Vaubel und O. Heuser) 384

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Colorimetrische Borbestimmung in Pflanzen mit Hilfe von Chinalizarin (B. Bardzicka und A. Krauze; K. Scharrer; K. Scharrer, H. Kuhn und J. Luttmer; H. Baron) 79

Seite

Colorimetrische Bestimmung von Triphenylzinn-Resten auf Pflanzen (H. J. Hardon, H. Brunink und E. W. van der Pol; W. N. Aldridge und J. E. Cremer) 79
Schnelle Bestimmung von Kohlenstoff auf nichtleitenden Katalysatoren der erdölverarbeitenden Industrie (R. J. Fox, J. W. Robinson und E. W. Seefield) 80
Bestimmung von Spuren Quecksilber in Vinylestern (C. E. R. Jones und G. E. J. Reynolds) 80
Wasser, Abwasser (J. D. Wilson, R. K. Webster, G. W. C. Milner, G. A. Barnett und A. A. Smales; G. W. C. Milner und G. A. Barnett; G. W. C. Milner, J. D. Wilson, G. A. Barnett und A. A. Smales; Ju. Ju. Lur'je und Z. V. Nikolaeva; H. H. Willard und A. L. Wooten; D. N. Vaskevič und C. A. Goldina; A. L. Kursanov und M. N. Zapromatov) 127
Bestimmung von Mikrobeimengungen in sehr reinem Antimon (E. E. Rakovskij, L. A. Smachtin und Ju. V. Jakovlev) 130
Analyse von Wismuttellurid sowie Legierungen für thermoelektrisches Material (H. J. Cluley und P. M. C. Proffitt) 131
Bestimmung von Verunreinigungen in Selen (Z. G. Fratkin und N. G. Polivanova; O. G. Koch) 132
Spektrographische Bestimmung von Spurengehalten an Arsen in Wolfram und Wolframverbindungen (T. J. Veleker) 132
Bestimmung von Rhenium in Legierungen (D. I. Rjabčikov, V. A. Zarinskij und I. I. Nazarenko) 133
Eisen, Stahl (W. Reiser und H. Schneider; N. Tajima und M. Kurobe; V. T. Athavale, M. N. Nadkarni und Ch. Venkateswarlu; D. Blazejak-Ditges; W. Schmidts und D. Baasch; W. Koch, S. Eckhard und H. Malissa; M. Pontet und R. Boulin; D. Monnier, W. Haerdi und J. Vogel) 133
Spektrographische Bestimmung von Aluminium, Kobalt, Kupfer und Nickel in Magnetlegierungen (E. S. Kudelja) 135
Extraktion von Eisen in Form seines Acetessigesterkomplexes mit Chloroform (S. E. Krejmer, A. V. Stogova und A. S. Lomechov) 135
Bestimmung von Kobaltspuren in Nickel (V. T. Athavale, S. V. Gulavane und M. M. Tillu) 136
Verwendung von ÄDTA bei der Analyse von Bleiakkumulatorfüllungen und von Mennige (N. A. Filippova und T. F. Dubrovskaja) 136
Rückgewinnung des Urans aus Edelstahl-Urandioxid-Brennstoffelementen (G. A. Huff; F. W. Dykes, R. D. Fletcher, E. H. Turk, J. E. Rein und R. C. Shank; M. G. Inghram; W. E. Duffy, G. V. Wheeler und T. D. Morgan) 137
Quantitative spektrochemische Bestimmung von Elementen geringer Konzentration in Silicatgestein mit zwei Bezugselementen (H. Hamaguchi, R. Kuroda und R. Negishi) 137
Bestimmung von Titan, Aluminium, Eisen und Magnesium im Steinsalz (Z. Maryczenko und A. Stępień) 138
Bestimmung des Nitratgehaltes in Salpetern mit Hilfe stark saurer Kationenaustauscher (I. K. Citovič) 139
Flammenphotometrische Natriumbestimmung in Erdalkalicarbonaten (J. M. Hibbs und G. W. McDonald) 139
Spektralanalytische Bestimmung von Goldspuren in Erzen und Mineralien (F. Macher) 139
Polarographische Bestimmung von Zink und Blei in Erzen (K. Itsuki und M. Nagao) 140
Polarographische Bestimmung geringer Cadmiumgehalte in Erzen (L. T. Martynova und V. G. Sočevanov) 140
Komplexometrische Bestimmung von Aluminium in Silicaten (I. A. Voinovitch und A. Lefranc-Kouba) 140
Aktivierungsanalytische Bestimmung kleiner Scandiumgehalte in Gesteinen und Meteoriten (D. M. Kemp und A. A. Smales) 141

Seite

Graphische Uran- und Thorium-Bestimmung in Erzen aus Gammastrahlenspektren (J. L. Horwood) 141
Bestimmung kleiner Galliumgehalte in Gesteinen durch Neutronenaktivierung (D. F. C. Morris und M. E. Chambers; D. F. C. Morris und A. Olya) . . . 142
Aktivierungsanalytische Bestimmung von Indium in Sphalerit (A. A. Abdullaev, E. M. Lobanov, A. P. Novikov, M. M. Romanov und A. A. Chaidarov) 142
Bestimmung kleiner Vanadiumgehalte in Gesteinen und Meteoriten durch Neutronenaktivierung (D. M. Kemp und A. A. Smales) 142
Rasche spektrographische Bestimmung von Niob und Tantal in Niobo-Tantaliten (R. Boudergues) 143
Bestimmung verschiedener Oxydationsstufen des Eisens in hochschwefelhaltigen Eisenerzen (Y. Okura; Y. Okura) 143
Analyse von Emaillen und anderen keramischen Produkten, die Antimon, Zirkonium oder Kobalt enthalten (J. Debras-Guédon, I. A. Voinovitch und M. Lancelot) 144
Polarographische Zinkbestimmung in Schlacken (P. N. Kovalenko und L. F. Baškova) 145
Polarographische Manganbestimmung in Spezialgläsern (M. S. Zacharov, A. G. Stromberg und G. G. Rodnova) 145
Anordnung zur photoelektrischen Spektralanalyse von Ferrochrom- und Ferrowolframschlacken (A. K. Tumanov) 146
Pesticide (L. C. Mitchell; H. Egan und W. H. Evans; G. A. Sergeant; P. B. Thompson) 147
Bestimmung von 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon (S. B. Zachar'ina) 147
Gaschromatographische Bestimmung von 4-Chlor-2-methylphenoxyessigsäure in Herbiciden (K. Gardner und K. C. Overton) 148
Bestimmung der Toxicität von wachstumshemmenden Farbanstrichen (Z. Jedliński, Z. Hippe, I. K. Kokot und K. Uhacz; B. H. Ketchum) 148
Bestimmung von Pentachlornitrobenzol (G. Paulig) 148
Analyse von NO_2, NOCl und Cl_2 in Gasgemischen (F. Wolf und K.-H. Schier; G. C. Whitnack, C. J. Holford, E. St. Clair Gantz und G. B. L. Smith) 197
Untersuchung der bei der Sulfochlorierung von Kohlenwasserstoffen auftretenden Gasgemische (R. Sołoniewicz) 198
Flourimetrische Bestimmung von Bor in Silicium-Stahl- und Meerwasserproben (C. A. Parker und W. J. Barnes; C. A. Parker und W. J. Barnes) 198
Bestimmung von Blei, Cadmium und Zink in metallischem Indium (H. Shirai) 198
Bestimmung kleiner Mengen Zink in Indium und Nickel (E. G. Towndrow, R. Hutchinson und H. W. Webb) 198
Schnellbestimmung des Kupfers in Letternmetall und Lagermetall auf Bleibasis (J. Brinn; D. S. McCann, P. Burcar und A. J. Boyle) 199
Bestimmung von Kupfer in Blei und Blei-Kabelmantellegierungen (J. H. Thompson und M. J. Ravenscroft) 199
Bestimmung von Blei und Zinn in Pb-Sn-Legierungsloten (B. Alfonsi) . . . 200
Bestimmung von Mikrogramm-Mengen Uran in Zirkonium und Hafnium (P. A. Vozzella, A. S. Powell, R. H. Gale und J. E. Kelly: F. A. Centanni, A. M. Ross und M. A. DeSesa; F. A. Centanni und T. J. Morrison jr.) 200
Bestimmung von Sauerstoff in Zirkoniumproben (C. Venkatesvarlu und M. W. Mallett; W. R. Hansen, M. W. Mallett und M. J. Trzeciak; M. W. Mallett und C. B. Griffith) 201
Impulsgeneratoren zur Anregung der Spektren und ihre Anwendung zur quantitativen Spektralanalyse von Silicaten (E. E. Vajnstejn und V. V. Korolev) 201
Rasche colorimetrische, volumetrische und flammenphotometrische Bestimmung der Hauptbestandteile von Silicaten (A. Behr, M. L. Blanchet und L. Malaprade) 202
Verwendung geschlossener Umlaufsysteme mit Hilfe einer kleinen elektrischen Pumpe zur Bestimmung von Feuchtigkeit, Gesamtwasser, Kohlendioxid und Gesamtkohlenstoff in silicatischen Gesteinen und Mineralien (P. G. Jeffery und A. D. Wilson; B. E. Dixon) 203

Seite

Halbquantitative, papierchromatographische Bestimmung des Berylliums in Gesteinen und Böden (H. Agrinier) 204
Bestimmung von Calcium und Magnesium in Mineralien und Wasser (R. A. Burg und H. F. Conaghan; R. Belcher, R. A. Close und R. S. West) . 204
Mikromethode zur Eisen(II)-bestimmung in Silicatmineralien (A. D. Wilson; A. D. Wilson) 205
Titration von Eisen und Titan nebeneinander, besonders im Ilmenit (Blanchet und L. Malaprade) 205
Bodenuntersuchung (L. J. Mebius; H. H. Cheng und L. T. Kurtz) 206
Bestimmung geringer Mengen Carbonat in Schlacken (B. N. Samaddar und D. Lahiri; F. E. Jones) 207
Bestimmung des Carbonatgehalts von Natriumperoxid (M. Viltange) . . . 207
Bestimmung von Molybdän in Uran enthaltenden Thoriumoxiden (D. L. Manning, R. G. Ball und O. Menis; M. T. Kelley und D. J. Fisher; W. J. Blaedel und H. T. Knight) 207
Polarographische Bestimmung von Zinn in Zinndioxid (S. L. Phillips) . . . 208
Bestimmung von Alkalimetallen und Halogeniden in Zirkoniumdioxid (S. V. Elinson und A. T. Rezova). Mit 1 Textabbildung 208
Spektrographische Bestimmung von Hafnium und Zirkonium in binären Mischungen ihrer Oxide (K. S. Rajan und J. Gupta) 209
Quantitative Analyse des Graham-Salzes (A. Swinarski und M. Piotrowska; L. T. Jones) 209
Bestimmung von Perchlorat in zu pyrotechnischen Zwecken verwendeten Ammoniumperchlorat (E. A. Burns und R. F. Muraca) 210
Zinkbestimmung in Lösungen für die Phosphatierung (A. T. Kabakov) . . . 210
Chloridbestimmung in Schwefelsäure mittels Rechteckwellenpolarographie (Y. Yasumori und T. Eguchi) 211
Bestimmung von Spuren Kupfer, Blei und Chlorid in Schwefelsäure (Y. Yasumori) 211
Bestimmung von Blei in Tetrafluoroborsäure (I. M. Jurist und P. G. Šachova) 211
Pflanzenanalyse (F. Eberhardt; E. Hadorn und A. Kühn) 211
Colorimetrische Bestimmung von 3,6-Anhydrogalaktose und Galaktose in Polysacchariden von Meeresalgen (W. Yaphe) 212
Identifizierung von Carbazol und seinen Homologen in Wilmington-Petroleum (R. V. Helm, D. R. Latham, C. R. Ferrin und J. S. Ball; R. V. Helm, D. R. Latham, C. R. Ferrin und J. S. Ball) 213
Untersuchung von Benzinen auf Bleitetraäthyl und Bleitetramethyl nebeneinander (H. E. Howald, W. C. Ferguson und L. R. Snyder) 213
Bestimmung von Dichloräthylen in Tetrachlorkohlenstoff (J. Serpinet; J. Serpinet) 213
Identifizierung und Bestimmung von Flavonoidverbindungen (D. G. Roux und A. E. Maihs) 214
Bestimmung künstlicher Antioxydantien in Fetten (K. G. Berger, N. D. Sylvester und D. M. Haines) 214
Quantitative Zusammensetzung der Fettsäuren des Samenöles von Trichosanthes anguina (D. K. Chowdhury, K. S. Chandra und B. K. Mukherji; D. K. Chowdhury, K. S. Chandra und S. C. Mukherji; D. K. Chowdhury) 216
Untersuchungen von Methyl-Metacrylat-Copolymeren durch Gaschromatographie (J. Strassburger, G. M. Brauer, M. Tyron und A. F. Forziati) 216
Nachweis von Epoxyharzen auf der Basis aromatischer Amine (H. Fehn) . . 218
Zuckerbestimmung mit Somogyi-Reagens (H. G. Wiseman, J. C. Mallack und W. C. Jacobson; M. Somogyi) 218
Schädlingsbekämpfungsmittel (P. G. Marshall; A. H. J. Cross, R. A. Hendey und S. G. E. Stevens; P. F. Kane und K. Gail Gillespie) 219
Atmosphärische Luft (N. Dumitrescu, Z. Ionescu, A. Grigorescu und I. Sikaev; N. Dumitrescu und Z. Ionescu; A. P. Altshuller und I. R. Cohen) 297

Seite

Starker Einfluß der dritten Komponenten bei der spektrographischen Analyse von Messing (E. S. Kudelja; E. S. Kudelja) 298
Bestimmung des Fluorgehaltes von Berylliummetall (J. F. W. Smith und R. H. A. Crawley) 299
Flammenphotometrische Untersuchung blasenhaltiger Aluminiumplatten auf ihren Alkaligehalt, insbesondere Natrium und Kalium (E. Pungor und E. É. Zapp) 299
Plutoniumbestimmung in Uranspaltproduktgemischen (W. J. Maeck, G. L. Booman, M. E. Kussy und J. E. Rein; W. J. Maeck, G. L. Booman, M. C. Elliott und J. E. Rein) 299
Bestimmung von Uran und Plutonium in Uran-Plutonium-Spaltelement-Legierungen (R. P. Larsen und C. A. Seils jr.; R. P. Larsen; D. S. Flikkema, R. P. Larsen und R. V. Schablaske) 300
Bestimmung kleiner Borgehalte in Silicium (D. C. Newton, J. Sanders und A. C. Tyrrell; G. H. Morrison und R. L. Rupp) 301
Spektralphotometrische Bestimmung von Vanadium in Reintitan (M. B. Šustova und V. A. Nazarenko; V. A. Nazarenko und E. A. Birjuk) 301
Bestimmung von Stickstoff und Sauerstoff im Titanschwamm (E. Căţoiu, R. Bădoiu und V. Drăguţ) 302
Spektralphotometrische Bestimmung von Bor in Molybdänlegierungen (D. G. Higgs) 302
Eisen, Stahl (H.-J. Kopineck und P. Schmitt; R. F. Majkowski und T. P. Schreiber; L. Šajch und O. Beloglavek; P. Ja. Jakovlev und G. V. Kozina; J. R. Martin und J. R. Hayes; S. Spauszus und M. Heimer; A. R. Powell, W. R. Schoeller und C. Jahn; M. J. Cabell und I. Milner; S. B. Šubina, A. B. Šaevic und E. P. Basova) 303
Analyse eisenhaltiger Carbonatsteine (M. M. Sočevanova und V. G. Sočevanov) 307
Einfache und rasche Bestimmung hoher Phoshpatgehalte, z. B. in Rohphosphat oder Trinatriumphosphat (K. Kadič; E. Rancke-Madsen und T. Kjaergard) 307
Schnelle Bestimmung von SiO_2, As, Fe, Co und Ni in verschiedenen Konzentraten eines As- und Co-haltigen Minerales vom Typ „Smaltine" (J. Robin, P. Dewasnes und P. Dévoré; J. Robin, P. Lebreton und P. Dévoré) . . 308
Bestimmung kleiner Scandiumgehalte in Wolframiten (L. van Wambeke und G. Pinte) 309
Titanbestimmung im Pigementfarbstoff „Eisenoxidrot" (J. Stabryn) . . . 309
Analyse von Vanadiumkontaktmassen (Z. Řezáč und J. Dvořák; C. Mayr und A. Gebauer; A. Eder; J. Yofè und R. Finkelstein) 310
Bestimmung von Indium und Zinn in Glycerin enthaltenden Bädern (E. P. Cocozza; H. Flaschka und H. Abdine) 311
Bestimmung von Cyanamidderivaten in Kalkstickstoffdüngemitteln (F. Yamazoe und J. Imai) 311
Spektralphotometrische Bestimmung von Cyanamid (D. A. Buyske und V. Downing) 312
Sulfatbestimmung in Bodenextrakten (F. D. Bartlett und J. R. Neller; M. F. Morgan) 312
Bestimmung von Molybdän in Pflanzen (E. J. Benne und E. I. Linden) . . . 312
Trennung und Identifizierung pflanzlicher Phenolsäuren (R. K. Ibrahim und G. H. N. Towers) 313
Colorimetrische Bestimmung von Eisen, Nickel und Vanadium in Erdölen (J. S. Forrester und J. L. Jones) 313
Mikrobestimmung von Chlorverbindungen in Erdölfraktionen (H. V. Malmstadt und J. D. Winefordner; H. V. Malmstadt und J. D. Winefordner) 314
Untersuchung der bei der Oxydation von n-Butan in gasförmiger oder flüssiger Phase entstehenden Reaktionsprodukte (Ju. D. Norikov) 314
Bestimmung von Halogen in Polymeren und anderen Erdölprodukten durch Verbrennung im Sauerstoffstrom und nachfolgende potentiometrische Titration (E. W. Seefield und J. W. Robinson) 315

Seite

Papierchromatographische Bestimmung von Zuckern in Holzcellulose-hydrolysaten (J. E. Jeffery, E. V. Partlow und W. J. Polglase) 315
Rasche Identifizierung von Celluloseestern und -äthern (E. B. Mano und L. C. O. C. Lima) 315
Prüfung der Qualität von Bienenwachsen (J. Deshusses und P. Desbaumes) 315
Bestimmung von Wasser in Plastikmaterial (V. W. Reid und L. Turner; E. D. Peters und J. L. Jungnickel). Mit 1 Textabbildung 316
Bestimmung von Additiven in Polyäthylen durch Absorptionsspektroskopie (H. L. Spell und R. D. Eddy) 317
Nachweis und halbquantitative Bestimmung von Polyoxyäthylen in nichtionogenen oberflächenaktiven Stoffen (M. E. Ginn, C. L. Church jr. und J. C. Harris) 317
Analyse von Alkydharzen (H. P. Kaufmann und F. J. Büscher; H. P. Kaufmann und Z. Makus; A. Seher) 318
Bestimmung von geradkettigen und verzweigten Alkylbenzolsulfonaten in Detergentien und Abwässern (C. P. Ogden, H. L. Webster und J. Halliday) 318
Nachweis geringer Mengen schwefelhaltiger anionischer Detergentien (J. Renault und L. Bigot) 319
Bestimmung einiger saurer Azofarbstoffe (M. Matrka und Z. Ságner; B. M. Bogoslavskij; E. Knecht und E. Hibbert; M. Matrka und Z. Ságner) 319
Anwendung halochromer Additionsverbindungen von Azofarbstoffen und Schwefelsäure (A. I. Čerkesov) 320
Colorimetrische Bestimmungsmethode für Dichlorophen in Textilien (F. C. Ashton; S. Gottlieb und P. B. Marsh) 320
Atmosphärische Luft (T. Florkowski, L. Górski, und L. Jurkiewicz; V. I. Baranov und L. V. Gorbušina; E. Tsivoglou, H. Ayer und D. Holaday; I. I. Gusarov und V. K. Ljapidevskij; A. I. Gusev; D. F. Adams und R. K. Koppe; D. F. Adams, R. K. Koppe und N. E. Matzek; S. Megregian) 452
Polarographische Bestimmung des Urangehaltes des Meerwassers G. W. C. Milner, J. D. Wilson, G. A. Barnett, und A. A. Smales) 453
Zerstörungsfreie Analyse von Metallen, Legierungen und Verbindungen (S. Arribas-Jimeno und S. Martínez-Menéndez) 454
Bestimmung von Antimon in Legierungen (M. E. Gárate, M. D. Astudillo und F. Burriel-Martí) 454
Bestimmung von μg-Mengen Zirkonium in Aluminium-Magnesiumlegierungen (R. F. Rolf) 454
Direkte polarographische Zinnbestimmung in Gegenwart von Blei, Thallium, Arsen und Antimon und Bestimmung kleiner Gehalte von Zinn im Blei (P. Beran, J. Číhalík, J. Doležal, V. Simon und J. Zýka; M. Cyrankowska; O. Kempiński) 455
Uranbestimmung in Zirkonium-Erzen (K. Bril und S. Holzer; A. R. Main) 456
Amperometrische Zirkoniumbestimmung in Nioblegierungen (Ju. A. Černichov und V. M. Vladimirova) 456
Spektralanalytische Bestimmung der Beimengungen in hochreinem Schwefel (Z. G. Fratkin und I. Ju. Andreeva) 457
Polarographische Bestimmung von Eisenspuren in Molybdän und seinen Verbindungen (K. Fukker und A. J. Hegedüs) 458
Bestimmung von Sauerstoff und Wasserstoff in Stahl (C. E. A. Shanahan; C. E. A. Shanahan und F. Cooke; C. E. A. Shanahan und F. Cooke) . . 458
Komplexometrische Titration des Mangans in Ferromangan (R. Přibil und M. Kopanica; A. G. C. Morris; K. Studlar) 458
Flammenphotometrische Kupferbestimmung in Mineralgemischen (W. G. Schrenk, K. Graber und R. Johnson) 459
Bestimmung von Thallium in Gesteinen (N. A. Rudnev, G. I. Malofeeva und V. S. Rasskazova) 459
Bestimmung von Kaliumchloridspuren in technischem Rubidiumchlorid (B. D. Stepin und W. E. Pljuščev) 460

Seite
Spektrophotometrische Bestimmung von Chlorat in Ammoniumperchlorat (E. A. Burns) 460
Bestimmung organischer Materie in Böden (E. R. Perrier und M. Kellogg) 461
Trennung geringer Mengen von Aluminium, Mangan, Kobalt, Kupfer, Eisen, Molybdän und Zink (A. H. Hunter und N. T. Coleman) 461
Bestimmung der metallischen Additive in Schmierölen des Typs HD (J. E. Bolzan) 462
Röntgenfluorescenzspektrometrische Schwefelbestimmung in Benzin (R. A. Jones) 463
Analyse von Petroläther durch Verteilungschromatographie (J. Lombardo, M. A. Molinari und O. A. Lires) 463
Bestimmung kleiner Mengen Wasser in 1,1-Dimethylhydrazin, Diäthylentriamin und deren Gemischen (H. G. Streim, E. A. Boyce und J. R. Smith) 463
Bestimmung der thermischen Stabilität von Polymeren (C. D. Doyle) . . . 464
Stickstoffbestimmung in Acrylnitril-Polymeren (J. Majewska und M. Jordan; W. Skoda und J. Schurz; U. Bartels; V. Klingmüller) 464

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Gaschromatographische Prüfung von Pharmaceutica auf Arsen (M. Iguchi, A. Nishiyama und Y. Nagase) 149
Zusammensetzung des Citronenöls (R. A. Bernhard) 149
Bestimmung von Ascaridol in Chenopodiumöl (M. I. Blake und R. E. O'Neill; A. J. Durbetaki) 149
Papierchromatographischer Nachweis und quantitative Bestimmung von Dodecyl-polyäthylenoxid-äthern (D. Pertsemlides und K. Soehring) . . 150
Bestimmung von Mesocain (Diäthylaminoacetylmesidin) (J. Vachek) 150
Bestimmung von Phenobarbital in pharmazeutischen Präparaten (N. G. Lordi, E. M. Cohen und B. L. Taylor; D. M. Miller; B. Breyer und S. Hagobian) 151
Acidimetrische Bestimmung von Diaceton-2-keto-L-gulonsäure (M. Konupčík, M. Liška und F. Kupčík) 151
Quantitative Glucuronsäurebestimmung (J. Marogg; W. H. Fishman und S. Green) 151
Chemische Wertbestimmung der herzaktiven Glykoside von Scilla maritima L. var. alba (B. Görlich) 152
Bestimmung von Phenacetin in Tabletten (Lee Kum-Tatt und Chian-Seng Chan; Daoust) 152
Bestimmung von 6-Chloro-7-sulfonamido-1,2,4-benzothiodiazin-1,1-dioxid (Chlorothiazid, Diuryl) neben 6-Chloro-4-amino-1,3-disulfonamid (Chlordisulfonamid) (H. Marciszewski) 153
Kontrolle der technischen Herstellung von 2-Acetylamino-1,3,4-thiodiazol-5-sulfonamid (Diuramid) (R. Simionovici, M. Stoianovici und C. Joan; I. W. Grote) 153
Bestimmung diuretischer Sulfonamide (J. Kráčmar und J. Vacek) 154
Colorimetrische Bestimmung von Fuchsin in fetthaltigen und fettlosen Salben (J. Pasich und T. Peządka) 154
Chromatographische Trennung der Derivate von Chlorpromazin (I. B. Eisdorfer und W. C. Ellenbogen; R. Munier und M. Macheboeuf) 155
Polarographische Bestimmung von Mercaptoaneurin (M. Konupčík, M. Liška und F. Kupčík; B. Buděšínský und E. Vaníčková) 156
Bestimmung von Phenoxymethylpenicillin (H. Nogami und S. Kanazawa) . . 156
Bestimmung von Resochin (R. Strufe) 156
Identifizierung und Bestimmung stickstoffhaltiger organischer Basen mit Ammoniumreineckat (Lee Kum-Tatt) 157
Alkaloide (C. W. R. Phaf; H. Sakurai; Z. Jung und H. Petříková; Z. Jung und H. Petříková; E. Steinegger und F. Ochsner; S. Kori, Y. Tamaki und M. Fujita; Z. Wierzchowski, R. Aksanowski und M. Jurzysta; J. Levine und E. Horrocks; I. S. Shupe; V. W. Webb, R. S. Kelley und A. J. McBay; D. Banes 157

Seite

Übersicht über die Anwendungsmöglichkeiten der Kolonnenchromatographie in der pharmazeutischen Analyse (J. A. P. Stroes) 384
ÄDTA-Titrationen zur Bestimmung des Wismutgehaltes in Arzneistoffen (B. Schmitz) 384
Bestimmung von Estern niederer Fettsäuren in ätherischen Ölen (R. Pohlouděk-Fabini und K. Luthardt; E. Bayer und K. H. Reuther) 384
Untersuchung der im Citronenöl in kleiner Menge vorhandenen sauerstoffhaltigen Verbindungen (J. R. Clark und R. A. Bernhard) 385
Bestimmung von Allylsenföl in alkoholischer Lösung oder in Semen Sinapis (W. Fürst und W. Poethke) 385
Maßanalytische Bestimmung von Arbutin in Bärentraubenblättern (E. Keller) 386
Chromatographische Trennung und Bestimmung organischer Basen (J. S. Foster und J. W. Murfin) 386
Colorimetrische Bestimmung von Phenacetin in Tabletten (A. Ulubelen) . . 387
Bestimmung von Methyl- und Propylestergemischen der p-Hydroxybenzoesäure (H. Gänshirt und K. Morianz) 388
Bestimmung von Acetylsalicylsäure neben Acetyl-p-Aminophenol in Tabletten (M. Mouton und M. Masson) 388
Quantitative Bestimmung kleiner Mengen von Sulfonamiden mit Ionenaustauscherpapier (A. Lewandowski; A. Lewandowski und H. Witkowski) 389
Chromatographische Trennung von Rutin und Arbutin aus einem Arzneigemisch mittels Polyamidpulver und deren quantitative Bestimmung (L. Hörhammer, H. Wagner und O. Föcking) 389
Prüfung von Digitoxin und Dg-Tabletten (F. Biedebach und G. Manns) . . . 390
Gravimetrische und volumetrische Bestimmung von Isonicotinsäurehydrazid (I. Grecu und E. Curea) 391
Reinheitsprüfung von 1-Phenyl-1-o-chlorphenyl-3-dimethylaminopropanol (V. Pelloni und M. Sterescu) 391
Versuche zur Trennung von Sympathicomimetica durch Craig-Verteilung (K. König und R. Pohlouděk-Fabini) 392
Colorimetrische Bestimmung von Prednisolon (J. D. Duerr und B. A. Pappas) 392
Übersichtsbericht über die Farbreaktionen der Aglykone und ihrer Glykoside (L. Rosenthaler) 392
Farbreaktion zur Identifizierung von Herzglykosiden und Aglykonen (H. P. Deys) 392
Alkaloide (G. Ghielmetti; J. Büchi und G. Schumacher; H. Michel und F. Haberler; M. Sterescu und V. Pelloni; S. Šantavý; S. Šantavý; R. Šantavý und M. Cernoch; M. Klavehn, H. Rochelmeyer und J. Seyfried; H. Rochelmeyer, E. Stahl und A. Patani; M. Sterescu, N. Keim und M. Popa; M. Maturová, T. Shun, J. Čtvrtník und P. Šantavý; M. Covello und G. Ciampa) 393

4. Analyse von biologischem Material

Abtrennung des mit Tritium markierten Wassers aus Proben biologischen Materials (R. E. Vaughan und E. A. Boling) 221
Bestimmung von Kalium im Serum (E. Bladh und P.-O. Gedda; K. J. Karrman, E. Bladh und P.-O. Gedda; M. Peĉar; H. Flaschka und A. Holasek) 221
Flammenphotometrische Magnesiumbestimmung in Vollblut und Blutserum (W. Schmidt) 221
Bestimmung von intracellularem Magnesium (D. A. Sones, W. F. McGuckin und K. G. Wakim; H. V. Malmstadt und T. P. Hadjiioannou) 222
Bestimmung kleiner Cadmiumgehalte in Biopsieproben (T. Westermark und B. Sjöstrand) 223
Bestimmung von Thalliumspuren in menschlichen Haaren (W. Specht und D. Rohner) 223
Anwendung der Conwayschen Methode zur Bestimmugg von Kohlendioxid im Plasma (H. Smith und E. A. Pask). Mit 1 Textabbildung 223

Seite
Mineralisierung von Harn bei der Untersuchung auf Blei (S. N. Tychteneva). 224
Bestimmung von Mikromengen Phosphor, besonders in biologischen Materialien (A. Dmochovski, T. Krajewski und H. Urbanek) 224
Turbidimetrische Bestimmung von anorganischem Sulfat in Serum, Plasma und Urin unter Verwendung eines Bariumchlorid-Gelatine-Präparates (F. Berglund und B. Sörbo) 225
Bestimmung von Mikrogramm-Mengen Fluor (R. J. Hall) 225
Modifizierte Cavett-Methode zur Bestimmung von Alkohol in Körperflüssigkeiten (L. C. Nickolls) 226
Quantitative papierchromatographische Bestimmung von Fettsäuren (M. Novák und V. Hromádková; Č. Michalec) 226
Papierchromatographische Trennung homologer Phosphatide (E. Baer, D. Buchnea und T. Gróf) 227
UV-spektrophotometrische Bestimmung von Thiopental und Pentobarbital in Blut oder Plasma (St. I. Oroszlan und G. D. Maengwyn-Davies; W. M. Allen) 227
Aminosäuren (K. Rühlmann und W. Giesecke; H. Stegemann; C. S. Knight; S. Moore und W. H. Stein; J. Sjöqist; C. H. W. Hirs; W. H. Stein und S. Moore; W. Woźniak; P. O. Larsen und A. Kjaer; Shi-Chung Wang und Yun-Chin Ke; A. Ichihara, M. Ogata und M. Suda; M. Suda, T. Kamahora und H. Hagihira; J. M. van de Heuvel und S. K. Wadman) 228
Anfärbung von N-Methylaminosäuren auf Papierchromatogrammen mit Hilfe von Ninhydrin (D. W. Russell; L. C. Vining und W. A. Taber; W. S. Peart) 231
Bedingungen für eine verbesserte Bestimmung von δ-Aminolävulinsäure (T. Malinowska; W. G. Laver, A. Neuberger und S. Udenfriend) . . 231
Bestimmung von Citrullin im Plasma (M. P. Mockler, L. R. Menebroker, F. L. Humoller und A. J. Barak) 232
Mikrobestimmung von Eiweiß (M. Kekki und P. Siltanen; P. Siltanen und M. Kekki; G. Nilsson) 232
Proteinbestimmung (J. Westley und J. Lambeth) 233
Trennung von Milcheiweiß und teilweise hydrolysierten Proteinen durch Elektrophorese (R. F. Peterson und L. W. Nauman) 233
Fraktionierte Enteiweißung von Blutserum bei der Bestimmung löslicher Eiweißfraktionen (S. Turek; R. M. Herriott; R. Brdička) 233
DEAE-Cellulose zur Trennung von Proteinen aus Hühnereiweiß und anderem biologischen Material (S. Mandeles) 234
Trennung der Lipoproteine des menschlichen Serums mit verschiedenen Methoden (H. J. McDonald, L. J. Banascak und J. Q. Kissane) 234
Spektrophotometrische Titration und UV-Differenzspektren von Myosin und Meromyosinen (A. Stracher; C. C. Bigelow und M. Ottensen) 235
Bestimmung der Gärungscitronensäure (J. Bártfay; G. W. Pucher, C. C. Sherman und H. B. Vickery) 235
Trennung und Bestimmung von Zuckerphosphaten aus Gewebsextrakten (N. R. Jones und J. R. Burt; N. J. Fairbairn; G. A. Le Page) 235
Nachweis und Bestimmung von N-phthalylglutaminsäureimid im Blut und in nichtbiologischen Flüssigkeiten (R. Beckmann und H. H. Kampf; H. Sheppard, B. S. D'Asare und A. J. Plummer; F. Snyder und N. Stephens) 236
Bestimmung von Neuraminsäure, Glucose und Fructose in der Cerebrospinalflüssigkeit (N. M. Papadopoulos und W. C. Hess; I. Werner und L. Odin; L. Svennerholm; J. H. Roe; J. D. Teller; L. Svennerholm) . . 237
Polarographische Bestimmung acetaldehydogener Steroide in rohem lipophilen Harnextrakt (L. Stárka und H. Brabencová; M. I. Stern) 238
Oscillographische Polarographie hochpolymerisierter Desoxyribonucleinsäure (E. Paleček) 238
Spektrophotometrische Bestimmung bakterieller Mucopolysaccharasen (H. I. Nakada, J. B. Wolfe, L. I. Hochstein und A. J. Andreoli) 239

Seite

Optischer Test zur Bestimmung alkalischer Phosphatase im Serum (F. Fischer und G. Siebert) 239
Bestimmung des Gesamtkörperwassers (F. Udekwu und D. D. Kozoll) . . . 397
Bestimmung von kleinen Wassermengen in gefriergetrockneten Substanzen (J. Näther) 397
Bestimmung der Tritiumradioaktivität von biologischem Material (E. A. Peets, J. R. Florini und D. A. Buyske) 397
Bestimmung sehr kleiner Mengen Blei im Harn (W. Kemula und Z. Kublik) 397

5. Toxikologische Analyse

Spektrographische Untersuchung kleiner Proben mit einem Verfahren hoher Empfindlichkeit (W. A. Cregeen; R. Mannkopff und C. Peters) 240
Bestimmung von Blausäure nach der Seifertschen Testfleckenmethode (M. Heinze-Weiss; P. Seifert) 240
Toxikologische Prüfung der in der Lebensmitteltechnologie verwendeten Konservierungsstoffe (P. Marquardt) 240
Nachweis von giftigen Gasen in der Pulmonarluft nach dem Ableben (H. Kade und R. J. Abernethy) 398
Colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen Arsen in biologischem Material (A. Dyfverman und R. Bonnichsen; A. Dyfvermann und L. Broman) . . 398
Bestimmung von Kerosin im Blut (H. W. Gerarde und P. Skiba) 399
Bestimmung von Methanol in Serum und Cerebrospinalflüssigkeit (L. A. Williams, R. A. Linn und B. Zak) 399
Papierchromatographische Identifizierung von Barbitursäurederviaten in toxikologischen Fällen (F. Dybing) 400
Trennung von Amidopyrin, Antipyrin, Phenacetin und Coffein (J. Turek und B. Chundela) 400

Berichtigung (H. Ballczo) 240

Namen- und Sachverzeichnis 465

Prof. Dr. Dr. h. c. Fritz Feigl zum 70. Geburtstag

Photo Fayer Wien

Wenn am 15. Mai 1961 Prof. Dr. Ing. FRITZ FEIGL in seiner Heimatstadt Wien in ungebrochener Frische und Vitalität seinen siebzigsten Geburtstag feierte, dann steht ein Leben im Scheitelpunkt des Erfolges, dem Wissenschaft und Praxis ein selten großes Maß an Erkenntnis, Leistung und Anregung verdanken.

Am 15. Mai 1891 in Wien geboren begann Fritz Feigl seine Studien an der Wiener Technischen Hochschule bei VORTMANN, wo er auch seine erste selbständige Untersuchung über die beim Schwefelwasserstoffgang entstehenden Mischsulfide ausführte. Im Jahre 1914 folgte die erste kleine Veröffentlichung.

Nach dem ersten Weltkrieg, an dem er anfangs als einfacher Soldat, zuletzt als wiederholt ausgezeichneter Offizier teilnahm, übersiedelte

Fritz Feigl in das II. Chemische Institut der Wiener Universität, der er als Assistent, später als Privatdozent und ab 1935 als a. o. Professor angehörte. Die politischen Verhältnisse zwangen ihn im Jahre 1938, seine Heimat zu verlassen. Die ihm in Gent gebotene Möglichkeit sich wissenschaftlich zu betätigen mußte er bald wieder aufgeben; nach abenteuerlicher und gefahrvoller Flucht kam er schließlich nach Brasilien, wo sich ihm eine seinem Schaffensdrang entsprechende Stellung als Leiter eines großen Laboratoriums im Rahmen des Ministerio da Agricultura bot. Diese Stellung hat er heute noch inne und Brasilien wurde seine zweite Heimat.

Im Jahre 1918 erschien seine Veröffentlichung über den Nachweis von Ferricyanid, Ferrocyanid und Rhodanid im Gemisch der Ionen. Mit dieser Arbeit und noch mehr mit den folgenden, in dieser Zeit erschienenen Abhandlungen über „Die Verwendung von Tüpfelreaktionen in der qualitativen Analyse" (1921)[1] und „Tüpfelanalyse und Farbreaktionen als mikrochemische Arbeitsmethoden" (1923)[2] zeichnet sich der Beginn einer überaus fruchtbaren und erfolgreichen Forschertätigkeit ab, die zu einem gewaltigen Lebenswerk ausgebaut wurde. Weit über 300 Einzelarbeiten auf dem Gebiet der Tüpfelanalyse hat Feigl veröffentlicht, davon allein etwa 120 in den letzten 10 Jahren, also zwischen seinem 60. und 70. Lebensjahr. Die Bücher über die Tüpfelanalyse sind zu unentbehrlichen Standardwerken der analytischen Chemie geworden. Die „Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen" erschien 1931, es folgten das „Laboratory Manual of Spot Tests" (1944), „Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions" (1949) und dann in rascher Folge neue englische Ausgaben seiner „Spot Tests", die schließlich in selbständige Bücher für die anorganische und organische Analyse zerlegt wurden.

Die Feiglsche wissenschaftliche Tüpfelanalyse ist kein abgelegenes Spezialgebiet, sie ist Chemie im vollen Umfang des Begriffes. Bei der Ausarbeitung neuer Tests werden alle Disziplinen der Chemie herangezogen, sowohl physikalische als rein chemische. Besonders die organische Tüpfelanalyse spiegelt die ganze Buntheit der organischen Chemie wieder, ja, es werden hier Umsetzungen und Bildungsweisen verwendet, die in der präparativen organischen Chemie mangels genügender Ausbeuten nicht beachtet werden. Aber nicht nur das Auffinden neuer Tests ist die Aufgabe der Tüpfelanalyse, sondern auch die Aufklärung von Reaktionsmechanismen und die Konstitutionsaufklärung von Reaktionsprodukten. Hierbei ist manche neue organische Verbindung gefunden worden, auch bisher unbekannte Typen organischer Verbin-

[1] Feigl, F., u. R. Stern: diese Z. **60**, 1 (1921). — Hauser, E.: diese Z. **60**, 88 (1921).

[2] Feigl, F., u. F. Neuber: diese Z. **62**, 369 (1923).

dungen verdanken ihre Entdeckung der Tüpfelanalyse. Man kann zusammenfassend sagen, daß die Tüpfelanalyse von allen Sparten der Chemie Anregungen empfangen hat, aber auch ihrerseits andere Sparten angeregt hat.

Die überragende wissenschaftliche Leistung Feigels wurde durch zahlreiche Ehrungen anerkannt. 1929 verlieh ihm die Wiener Akademie der Wissenschaften den Haitinger-Preis, 1951 erhielt er als erster die Friedrich Emich-Plakette der Österreichischen Gesellschaft für Mikrochemie, 1952 den Weizmann-Preis, 1961 die Talantamedaille in Gold; er ist Prof. Dr. h. c. der Universidad di Brasil, Professor der Universität in Sao Paulo, Ehrenprofessor der Universität Wien, Dr. h. c. der Technischen Hochschule in Wien, Mitglied der Academia Brasileira de Ciencias, Ehrenmitglied der Midland Chemischen Gesellschaft, der Österreichischen Gesellschaft für Mikrochemie und der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft. Einer Berufung als ord. Professor an die Wiener Universität Folge zu leisten hinderte die Dankbarkeit gegenüber der brasilianischen Regierung, die ihn nicht freigeben wollte.

Noch an der Wiener Technischen Hochschule lernte Fritz Feigl seine spätere Frau kennen, die dann an der Universität ihre Dissertationsarbeit unter seiner Anleitung vollendete. Der dieser Ehe entsprossene Sohn, der ebenfalls Chemiker wurde, schien alle Hoffnungen seines Vaters zu erfüllen. Es war wohl der härteste Schlag für Prof. Feigl, als sein Sohn Dr. Hans Feigl trotz verzweifelter Anstrengungen der Ärzte im Alter von 28 Jahren einer tückischen Krankheit erlag.

Wenn auch Prof. Feigl in Brasilien eine neue Heimat gefunden hat, so zieht es ihn doch immer wieder an die Stätten seiner Jugend. So oft es nur geht, verbringt er seinen Urlaub in Wien bei alten Freunden, besinnlich bei klassischer Musik oder hinauswandernd in seine geliebten Berge. Seiner Gesundheit und der starken, frohen Bejahung des Daseins verdankt Prof. Feigl es wohl in erster Linie, daß er als Siebzigjähriger erst am Scheitelpunkt des Erfolges steht und daß er seinen siebzigsten Geburtstag in Wien feiern konnte wie ein anderer seinen vierzigsten feiert. Mögen ihm noch viele glückliche Jahre beschieden sein!

V. Anger

Aus dem Zentralbüro für Kernmessungen, gemeinsame Kernforschungsstelle, EURATOM, Geel, Belgien

Genaue Endpunktsbestimmung in der Potentiometrie

Von

K. F. Lauer und Y. Le Duigou

Mit 4 Textabbildungen

(Eingegangen am 27. April 1961)

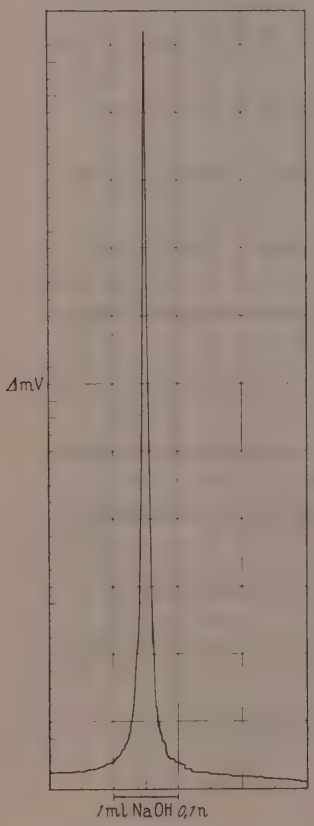


Abb. 1. Differentialkurve mit kontinuierlicher Titrationsmittelzugabe (NaOH + HCl)

Die Anwendung der differentiellen Endpunktsbestimmung erlaubt es, die Endpunkte in der Titrationsanalyse mit bedeutend erhöhter Genauigkeit festzulegen. Dadurch ist es möglich, den Absolutgehalt reiner Borsäurelösungen durch Titration zu bestimmen.

I. Prinzip der Methode

Registriert man die Potentialveränderungen an zwei geeigneten Elektroden mittels eines p_H-Meßgerätes und eines Schreibers[2,16–18], so erhält man die klassische Titrationskurve. Auf Grund dieser Kurve kann man den Endpunkt der jeweiligen Titration nach verschiedenen Methoden berechnen[4,9,12] oder graphisch ermitteln[23].

Eine der graphischen Methoden besteht darin, die Differentialkurve, gegeben durch den Quotienten des Potentialschrittes und des Volumenschrittes, zu zeichnen[1,6–8,15,21]. Durch die Anwendung eines passenden Differentialverstärkers besteht die Möglichkeit, das Ausgangssignal des p_H-Meßgerätes auf dem Schreiber direkt in die erste Differentialkurve zu verwandeln. Die so erhaltene Kurve ist in Abb. 1 wiedergegeben. Das Maximum dieser Kurve entspricht dem Wendepunkt der klassischen Titrationskurve. Eine solche Kurve wird allerdings nur dann erhalten, wenn die Titrationsmittelzugabe kontinuierlich und syn-

chron mit der Schreiberbewegung vorgenommen wird. Die bei der Anwendung dieser Methode erreichbare Genauigkeit der Endpunktsfestlegung hängt in diesem Falle natürlich von der Genauigkeit der Synchronisierung der Titrationsmittelzugabe mit der Schreiberbewegung ab.

Beginnt man kurz vor dem Endpunkt unter Zugabe gleicher kleiner Volumina zu titrieren und liest man nach jeder schrittweisen Zugabe des Titrationsmittels das gefundene Potential ab, so erhält man eine Reihe von Werten, die der normalen Titrationskurve entsprechen. An Hand dieser erhaltenen Werte kann man den Endpunkt durch rechnerische Annäherung erhalten[13].

Maßlösungsverbrauch	$V = V_1$	V_2	V_3	V_4
Potential	$E = E_1$	E_2	E_3	E_4
Potentialschritt	$\Delta E = \Delta_1 = E_2 - E_1; \Delta_2 = E_3 - E_2; \Delta_3 = E_4 - E_3$			

$s = V_2 - V_1 = V_3 - V_2 = V_4 - V_3 =$ Tropfenvolumen

Wenn wir annehmen, daß der Potentialschritt am Wendepunkt Δ_2 ist, so erhalten wir für das gesamte Titrationsvolumen V_f

$$V_f = V_2 + \frac{\Delta_2 - \Delta_1}{(\Delta_2 - \Delta_1) + (\Delta_2 - \Delta_3)} \cdot s.$$

Diese Berechnung gestattet es, den Endpunkt auf einen Bruchteil des Volumenschrittes genau festzulegen. Theoretisch könnte man die Volumenschritte immer kleiner wählen und so eine sehr große Genauigkeit erreichen. Dies ist jedoch wegen der Kleinheit des zu erwartenden Potentialschrittes bald nicht mehr möglich. Die Größe des Tropfens, der noch ein entsprechendes Signal gibt, hängt unter anderem von dem Chemismus der Reaktion ab. Bei der Titration starker Laugen und starker Säuren erhält man bei Zugaben von etwa 0,01 ml Potentialsprünge von 10—20 mV, während man bei schwachen Säuren und Basen bei solchen Titrationstropfen nur etwa 3—5 mV an Potentialschritt erhält.

Diese beiden obenaufgeführten Methoden der Endpunktsbestimmung haben wir kombiniert, d.h. wir arbeiten mit einem Differentialverstärker und geben unser Titrationsmittel schrittweise zu. Auf diese Weise erhalten wir die in Abb. 2 wiedergegebenen Kurven. Jeder Tropfen, den wir zugeben, bewirkt einen je nach seiner relativen Lage zum Endpunkt der Titration verschieden großen Potentialschritt. Aus der Höhe dieser Maxima können wir in Anlehnung an obige Formel die Endpunkte auf einen Bruchteil des Volumenschrittes genau berechnen.

$$h_1 = \Delta_1; h_2 = \Delta_2; h_3 = \Delta_3$$

$$V_f = V_2 + \frac{h_2 - h_1}{(h_2 - h_1) + (h_2 - h_3)} \cdot s.$$

Unter Anwendung entsprechender Vorsichtsmaßregeln ist es möglich, den mechanischen Teil der Titrationsmittelzugabe sehr genau zu standardisieren[3]. Man kann auf diese Weise Genauigkeiten des mechanischen Teils von etwa 0,002% erreichen. Ist das Verhältnis Titrationsgesamt-

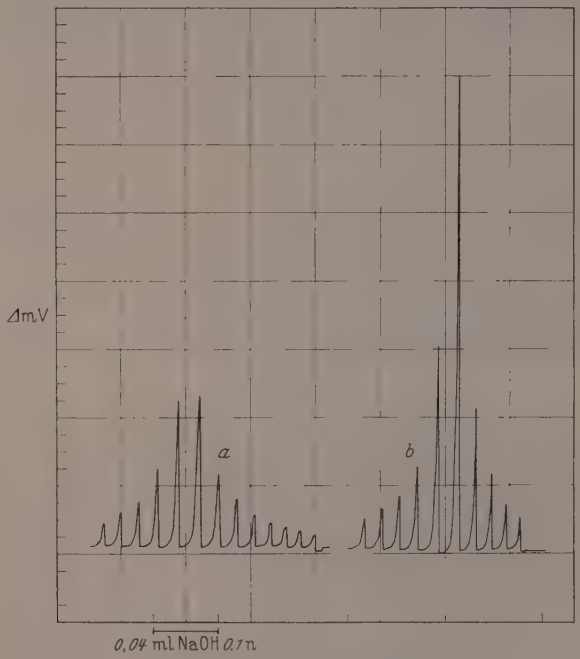


Abb. 2. Schrittweise Differentialkurve. *a* Borsäure-Mannitkomplex + Natronlauge; *b* Salzsäure + Natronlauge

volumen zu Tropfenvolumen entsprechend günstig, so kann man für eine Gesamttitration Genauigkeiten in der Größenordnung von 0,01% erwarten.

II. Die Analyse konzentrierter Borsäurelösungen

Genaue Borsäure-Titration

Die Borsäure wird nach dem klassischen Verfahren der Komplexbildung mit Mannit titriert[5,10,14,19,20,22]. Diese Titration ist normalerweise eine sehr einfache Titration, wobei jedoch die Genauigkeit und die Absolutgröße der erhaltenen Werte stark von der Methode der Endpunktsbestimmung abhängen. Bei der normalen Titrationsmethode wird die Borsäure erst mit verdünnter Natronlauge neutralisiert, dann das Mannit zugegeben, und der nächste Endpunkt wird als Endpunkt

des Borsäuremannitkomplexes angenommen. Dies bedeutet, daß die Gesamtgenauigkeit der Borsäuretitration von der Festlegung nicht nur eines Endpunktes, sondern der beiden Endpunkte, nämlich zu Anfang und zu Ende der Titration abhängt.

Bei unserer Arbeitsweise wird der Borsäure vor der ersten Titration ein kleiner Überschuß an 0,1 n Salzsäure zugefügt, und wir erhalten somit bei der Titration mit 0,1 normaler Natronlauge einen sauberen ersten Endpunkt. Nun wird Mannit zugegeben und der stark saure Mannitborsäurekomplex bis zum Endpunkt titriert. Die zwischen diesen beiden Endpunkten verbrauchte Titrationsmittelmenge entspricht genau dem Borsäuregehalt der Lösung.

Apparatur. Die Apparatur ist in Abb. 3a, 3b, 4 wiedergegeben. Sie besteht aus einem registrierenden p_H-Meßgerät mit Einrichtung zur Aufzeichnung der differentiellen Kurve, der manuellen Präzisionskolbenbürette und der dazu gehörigen Thermostatisierung. Das Titrationsgefäß ist ebenso mit einer Thermostatisierung versehen und besitzt im Deckel 5 Schlifföffnungen. Zwei dieser Schlifföffnungen sind für die beiden Elektroden, eine Öffnung für Einleitung

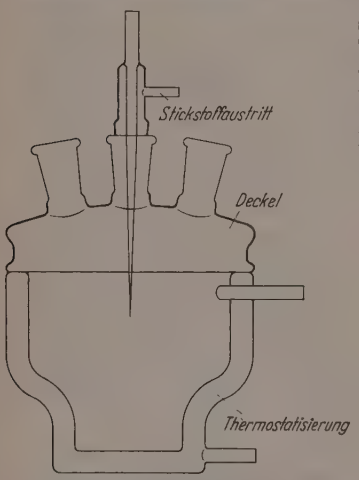


Abb. 3a. Titriergefäß (Seitenansicht)

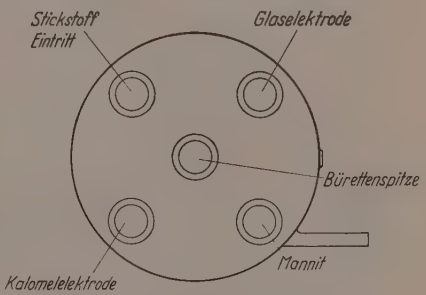


Abb. 3b. Titriergefäß (Aufsicht)

von Stickstoff bzw. Edelgasen vorgesehen. Die 4. Öffnung dient zum Einfüllen des Mannits und ist während der Titration geschlossen. Die zentrale 5. Schlifföffnung trägt die Spitze der Kolbenbürette. Das Schutzgas tritt oberhalb der Bürettenspitze aus. Die Kolbenbürette faßt 20 ml und gestattet 0,02 ml genau abzulesen. Die Bürettenspitzen sind so fein ausgezogen, daß die Tropfen ungefähr 0,01 ml groß sind. Die Tropfengröße wird gravimetrisch genau festgelegt, da sie für die Endpunktsberechnung benötigt wird. Für die Größe des Potentialschrittes ist es sehr wichtig, die Rührgeschwindigkeit des Magnetrührers genau zu standardisieren.

Lösung und Chemikalien. Borsäurelösungen (20—30 g H_3BO_3/l); 0,1 n Salzsäure; 0,1 n Natronlauge; bidest. Wasser; Mannit P. A. Merck. Alle Lösungen müssen vollkommen frei von Kohlensäure sein.

Ausführung der Methode. Mit einer Wägebürette wird soviel Borsäure eingewogen, daß etwa 0,1 g Borsäure in der Vorlage sind. Nun wird etwa 1 ml 0,1 n

Salzsäure zugefügt und das Titrationsgefäß mit den Elektroden und der Bürettenspitze geschlossen. Der gesamte Einwägevorgang und die Zugabe der Salzsäure müssen so erfolgen, daß keine Verunreinigung mit Kohlensäure eintreten kann. Leitet man den Stickstoff in die Lösung ein, besteht keine Möglichkeit eine zufriedenstellende Reproduzierbarkeit zu erreichen; daher wird der Stickstoff nur über die Lösung geleitet. Auf diese Weise ist die zu titrierende Lösung und auch die Titrationslösung vor dem Kohlensäuregehalt der Luft geschützt. Nun wird mit der Natronlauge p_H-metrisch bis nahe an den Wendepunkt titriert und von diesem Punkt an nur noch tropfenweise Titrationsmittel zugegeben. Der Schreiber wird auf „Differential" gestellt und nun werden die letzten Tropfen vor dem Wendepunkt zugegeben. Wir erhalten die schon in Abb. 2 gesehene Kurve. Da die Endpunktsberechnung nach der oben erwähnten Methode durchgeführt wird, muß über den Endpunkt hinaus titriert werden. Die den Potentialsprüngen entsprechenden Volumina werden genau notiert, und danach wird die entsprechende Menge Mannit (5 g Mannit auf 0,1 g Borsäure) durch die Öffnung im Deckel des Gefäßes eingeführt. Die Lösung wird stark sauer, und unter Umschalten auf direkte p_H-Messung titriert man bis knapp vor den Endpunkt der Mannit-Borsäurelösung. Hier wird wieder auf „Differential" geschaltet und der Endpunkt wie schon vorhin erwähnt berechnet.

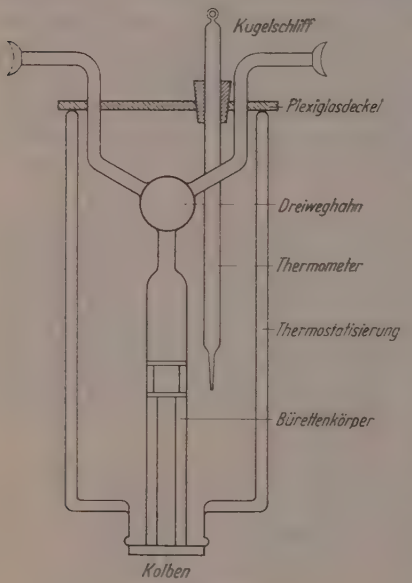


Abb. 4. Büretteneinheit

Faktorstellung der Natronlauge

Da keine Möglichkeit besteht, den Faktor der Natronlauge mit einer Standardborlösung zu bestimmen, wurden folgende Wege beschritten:

1. Standardisierung gegen 0,1 n Salzsäure (gravimetrisch geeichte Salzsäure).

2. Titration von Kaliumbiphthalat (Probe Nr. 84f des National Bureau of Standards).

3. Titration von Benzoesäure (Probe Nr. 350 des National Bureau of Standards).

Die Endpunktsbestimmung dieser 3 Titrationsmethoden wird in jedem Fall entsprechend der unter „Ausführung der Methode" beschriebenen Weise durchgeführt. Tab. 1 gibt die nach diesen 3 unabhängigen

Methoden gefundenen Faktoren wieder. Es kann angenommen werden, daß der Faktor der Natronlauge mit etwa 0,01% absoluter Genauigkeit bekannt ist. Selbstverständlich müssen bei all diesen Faktorbestimmungen die Bedingungen genauso rigoros standardisiert sein, wie im Falle der Borsäuretitration. Vor allem die Konstanz der Temperatur der Titrationslösung ist von großer Bedeutung, Abweichungen von 0,5° C können schon Änderungen des Absolutwertes der Titration von ungefähr 0,1% hervorrufen. Die Durchführung der Bestimmung erfordert eine entsprechend gute Einarbeitung des ausführenden Laboranten.

Tabelle 1. *Faktorstellung der Natronlauge*

Eichprodukt	Normalität	% Standardabweichung (95% Sicherheit)
Salzsäure	0,099403 ± 0,000022	±0,02
Benzoesäure	0,099426 ± 0,000021	±0,02
Kaliumbiphthalat	0,099434 ± 0,000014	±0,013
	Mittelwert = 0,099421	

III. Ergebnisse der Fehlerrechnung

In Tab. 2 sind die Ergebnisse der Titration einer Borsäurelösung und der Vergleich mit einer gravimetrisch bestimmten Borsäurelösung[11] wiedergegeben.

Tabelle 2

Volumetrisch	Standardabweichung 95% Sicherheit		Gravimetrisch	Standardabweichung 95% Sicherheit	
	Absolut	Relativ		Absolut	Relativ
34,938	±0,006	0,015%	34,924	0,015	0,045%

Wie man sieht, sind die Abweichungen zwischen der gravimetrischen und der volumetrischen Borsäurebestimmung kleiner als der Fehler der jeweiligen beiden Bestimmungsmethoden.

Wenn man, um eine gute Statistik zu gewährleisten, eine entsprechend große Anzahl von Einzelbestimmungen durchführt, so kann nach den obigen Angaben angenommen werden, daß durch die Verbesserung der Endpunktsfestlegung eine Absolutbestimmung der Borsäure auf 0,01% Genauigkeit möglich ist. Die Gesamtbestimmung dauert etwa 1 Std. Bei dieser Bestimmung und der dabei erreichten Genauigkeit ist es natürlich von größter Bedeutung, daß keinerlei weitere Verunreinigungen in der Borsäure enthalten sind, die Natronlauge verbrauchen könnten. Es müssen auch sämtliche Chemikalien und Lösungsmittel, die benutzt werden, auf ihren Blindwert kontrolliert werden. Unter den von uns benutzten Bedingungen ist der Blindwert abgezogen worden.

Zusammenfassung

Eine Methode zur genauen Endpunktsbestimmung bei potentiometrischen Säure-Lauge-Titrationen wurde erarbeitet.

Bei Annäherung an den Titrationsendpunkt registriert man die Differentialkurve der Potentialveränderungen zweier Indicatorelektroden schrittweise nach jeweiliger Zugabe kleiner Reagensmengen. Diese Endpunktsbestimmung wurde bei der genauen Eichung einer 0,1 n Natronlauge und bei der genauen Bestimmung des Borgehaltes von Borsäurelösung in normalem und schwerem Wasser angewandt. Bei Anwendung entsprechender Sorgfalt sind Bestimmungen mit Genauigkeiten ($3\,\sigma$) von etwa 0,01—0,02% möglich.

Summary

A method for the precise determination of potentiometric titration endpoints for acid-base titrations has been studied.

Near the endpoint the differential curve of potential variations accross indicator electrodes is plotted after each addition of a small amount of reagent.

This sensitive endpoint determination has been applied to the standardization of a 0,1 n sodium hydroxide solution and for high precision determinations of the boron content of normal and heavy water boric acid solutions.

The precision of this method ($3\,\sigma$) under observation of all necessary precautions can be considered to be about 0,01—0,02%.

Literatur

[1] Baber, H. H., u. R. H. Müller: Trans. Electrochem. Soc. **76**, 75 (1939). — [2] Barredo, J. M. G., u. J. K. Taylor: Trans. Electrochem. Soc. **92**, 437 (1947). — [3] Bishop, E.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 405 (1959); vgl. diese Z. **172**, 371 (1960). — [4] Böttger, W.: Physikalische Methoden der analytischen Chemie, Teil III. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1939. — [5] Bush, G. H., u. D. G. Higgs: Analyst **76**, 683 (1951); vgl. diese Z. **138**, 217 (1953). — [6] Carson, N. W.: Analyt. Chemistry **25**, 1733 (1953); vgl. diese Z. **143**, 122 (1954). — [7] Delahay, P.: Analyt. Chemistry **20**, 1212 (1948). — [8] Delahay, P.: Bull. Soc. chim. Belge **56**, 7 (1947). — [9] Fenwick, F.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **4**, 144 (1932). — [10] Fetterleyg u. W. M. Hazel: A - 2191, 21—25, Dec. 16, 1945. — [11] Finck, C., R. Kleinberger u. Mitarb.: J. Nuclear Energy **3**, 25 (1956). — [12] Hahn, F. L.: diese Z. **87**, 263 (1932). — [13] Hahn, R. L., u. G. Weiler: diese Z. **69**, 417 (1926). — [14] Hollander, H., u. W. Rieman: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **18**, 12. 788 (1946). — [15] Jacobsen, C. F., u. J. Leonis: C. R. Trav. Lab. Carlsberg, Ser. Chim. **27**, 33 (1951). — [16] Krogh, A.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **7**, 130 (1935); vgl. diese Z. **105**, 437 (1936). — [17] Lingane, J. J.: Analyt. Chemistry **20**, 285 (1948). — [18] Müller, R. H.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **18**, H. 5, 23A (1946). — [19] Schäfer,

H.: Z. anorg. allgem. Chem. **247**, 96 (1941). — [20] Schäfer, H., u. A. Sieverts: diese Z. **121**, 161, 170 (1941). — [21] Takahashi, J., E. Niki u. K. Kimoto: Japan Analyst **3**, 236 (1956). — [22] Thomson, R. T.: J. Soc. Chem. Ind. **12**, 432 (1893). — [23] Tubbs, Ch. F.: Analyt. Chemistry **26**, 1670 (1954); vgl. diese Z. **147**, 35 (1955).

Dr. K. F. Lauer, Dr. Y. Le Duigou,
Zentralbüro für Kernmessungen, Gemeinsame Kernforschungsstelle, EURATOM, Geel (Belgien)

The University of Cairo, Faculty of Science, Giza, U.A.R.

Solochrome Black P. V. as a New Reagent in Chelatometry

Part III*

Spectrophotometric Determination and Titration of Magnesium

By
H. Khalifa and S. W. Bishara

With 5 Figures in the Text

(Received June 9, 1961)

In an attempt to study its acid-base properties Solochrome Black P. V. has proved to hold good promise as an acid-base indicator[2] and further to be a suitable indicator for titrating a number of metal ions with EDTA[3]. The fact that such an indicator forms a violet coloured chelate with magnesium of reasonable stability created the interest to test the feasibility of its use as a colorimetric reagent for the micro-determination and spectrophotometric titration of magnesium which is the aim of the present investigation.

Among the methods cited in the literature for the above purpose are to be mentioned those making use of sodium-1-azo-2-hydroxy-3 (2,4-dimethylcarboxanilido) naphthalene-1-(2-hydroxybenzene-5-sulphonate)[5], sensitivity 0.1 ppm and interference due to 23 ions out of 30 can be eliminated by an extraction procedure; 2-[2-hydroxy-3-(2,4-xylylcarbamoyl)-1-naphthylazo]phenol[1], sensitivity 0.1 ppm and optimal concentration range 0.1 to 0.4 ppm of Mg, and Titan Yellow[1] allowing a determination of less than 3 ppm and involving the use of gelatine as a protective colloid. The present method has the advantage over others that, its sensitivity is 0.05 ppm, the reagent is easily available, it involves no extraction, most of the interferences due to foreign ions can be simply eliminated and that variation of extinction with concentration conforms satisfactorily with Beer's law in the concentration ranges 0.05 to 1 and 0.5 to 3 ppm of Mg.

* Part II: Khalifa, H., and M. M. Khater: Z. analyt. Chem. **183**, 241 (1961).

Experimental

All the chemicals used in this investigation were of the highest purity. The water used was always twice distilled.

The magnesium solution was prepared by dissolving 0.5068 g of the A. R. $MgSO_4 \cdot 7\ H_2O$ in 500 ml of water. The solution was standardized against 0.001 molar EDTA solution (1 ml Mg solution = 100 μg Mg).

The 0.001 molar EDTA solution was prepared in the usual way and standardized against a standard 0.01 molar $Pb(NO_3)_2$ solution prepared as mentioned before.

Solutions of the interfering cations containing 10 up to 100 fold the Mg content were prepared either by dilution from 0.02 molar nitrate solutions or by dissolving the calculated amounts of the solid compounds in the appropriate volumes of water.

The reagent solution was prepared by dissolving 0.05 or 0.1 g of the dye into 100 ml of water.

The buffer solution of p_H value 10 was prepared by dissolving 54 g NH_4Cl plus 350 ml conc. NH_4OH into 1 litre of water.

Effect of p_H. Solochrome Black P. V. is a sulphonic acid azodye, the aqueous solution of which exhibits a pronounced acid-base colour change from wine red to distinct blue at a p_H value of about 9. By developing the violet colour of the magnesium-solochrome Black compound in different alkalinities it was concluded that the best colour is developed in 2 ml buffer solution of p_H value 10 per 25 ml.

Effect of Other Solvents. By developing the coloured magnesium-Solochrome Black compound in solutions made 10 to 20 per cent in respect of ethyl alcohol or acetone, it was concluded that both solvents are without any influence on the developed colour.

Selection of the Suitable Wave length. On measuring the absorbance of a blank and of a coloured solution containing 25 μg magnesium per 25 ml against pure water and against each other (difference curve) with a Universal Coleman spectrophotometer model 14 at the different wave lengths within the range of 400—700 nm, a peak was observed in the latter curve (Fig. 1) corresponding to a maximum absorbance at a wave length of 530 nm.

Molecular Structure of the Magnesium-Solochrome Black Compound. Solochrome Black P. V. is an azodye with the constitutional formula $C_{16}H_{11}O_5N_2S$. In order to investigate the molecular structure of its compound with magnesium, measurements were carried out with the Universal Coleman spectrophotometer and cuvettes of 13.06 mm optical thickness at a wave length of 530 nm, using 50 μg cation per 25 ml. The sequence of addition followed was 50 μg Mg + 2 ml buffer (p_H 10) + increasing volumes of freshly prepared 0.05% reagent + water up to 25 ml. Pure water was used as the blank.

From Fig. 2 it is apparent that the amount of the dye required to react quantitatively with 50 μg Mg per 25 ml is about 2.85 ml which

corresponds to a mol. wt. of 346.56 on the basis that the dye is monobasic which is the case. This value is in fair agreement with the exact mol. wt. of the dye amounting to 344.35 indicating that the molecular structure of the magnesium-Solochrome Black compound is in the ratio of one mole of magnesium to two moles of the reagent, with the possible structural formula as mentioned[2] before.

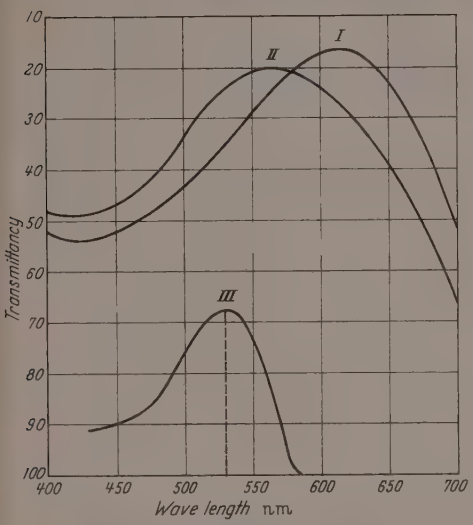


Fig 1

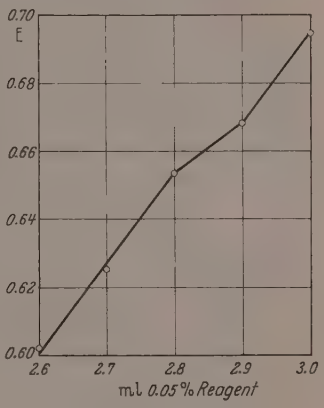


Fig. 2

Fig. 1. Relation of transmittance to wave length. *I* 1.4 ml 0.05% reagent + 2 ml buffer p_H 10 + water up to 25 ml; *II* 1.4 ml 0.05% reagent + 2 ml buffer p_H 10 + 25 μg Mg + water up to 25 ml; *III* difference curve

Fig. 2. Variation of absorbance with concentration of reagent

Sensitivity and Sequence of Addition. Sensitivity of the method was tested by measurements with a Coleman spectrophotometer at a wave length of 530 nm. It was easily possible to determine 0.05 ppm of magnesium and hence the appreciable sensitivity of the present method. In order to test the influence of a variation of the sequence of addition of the constituents in presence of which the coloured Mg compound is developed, measurements were carried out with the Coleman instrument which led to the conclusion that the same colour is produced with any sequence used.

Effect of Time. By measuring the absorbancy of a number of solutions involving 12.5 to 75 μg Mg per 25 ml, 30, 60, 90 and 180 minutes after addition of the reagent, the results in Table 1 were obtained. The blank used contained 2.1 ml 0.1% dye + 2 ml buffer (p_H 10) + water up to 25 ml. The solutions contained the same gradients + 12.5 to 75 μg Mg.

Table 1

µg Mg per 25 ml	30 min E	60 min E	90 min E	180 min E
12.5	0.1659	0.1627	0.1518	0.1382
25	0.299	0.295	0.2798	0.2696
37.5	0.429	0.423	0.409	0.392
50	0.516	0.512	0.512	0.488
62.5	0.602	0.598	0.589	0.569
75	0.643	0.638	0.624	0.594

These data indicate that the coloured magnesium-Solochrome Black compound is completely developed immediately after preparation and is stable for about one hour.

Influence of Temperature. The data in Table 2 indicate that it is safe to carry out measurements at any temperature within the range of 10 to 25° C. Above 25° C the colour of the complex tends to fade.

Table 2

µg Mg per 25 ml	10° C E	25 C° E	30° C E	40° C E
10	0.1472	0.1442	0.1308	0.1235
30	0.342	0.337	0.310	0.301
50	0.432	0.432	0.385	0.374

Influence of Foreign Ions. This was studied both by preliminary experiments carried out in test tubes each containing an identical concentration of the magnesium-dye compound to which different cations and anions were added in solution of known acidity and content or as solid in case of anions, and systematically by measuring the transmittance of solutions containing 50 µg Mg + 500—5000 µg of a variety

Table 3

Solution (cations added to 50 µg Mg)	T-%		Solution (cations added to 50 µg Mg)	T-%	
	10 fold	100 fold		10 fold	100 fold
	40.25	40.25	Fe	90.50	ppt.
La	42.25	ppt.	Al	52.00	ppt.
Ni	40.25	40.50	Y	54.75	ppt.
Cu	57.00	82.00	Cr	82.50	84.75
Hg	40.75	43.75	W	40.25	40.00
Ce	55.25	ppt.	Zn	44.25	46.25
Tl	40.50	12,25	Ca	40.75	49.75
V	87.75	>100	Mn	65.25	ppt.
Zr	46.00	ppt.	Co	>100	ppt.
Mo	42.25	42.00	Bi	37.00	turbidity
Sr	40.25	43.25	Cd	40.00	40.25
Pb	96.00	ppt.	Ba	39.25	40.00

of cations per 25 ml. These experiments led to the conclusion that cations of Zr, Cu, Fe, Al, Y, Cr, Ce, V, Mn, Co and Pb in at least ten fold the amount of magnesium interfere with its determination and further Ca and Zn cations interfere to a much lesser extent as may be seen from the results of the systematic study (Table 3).

A qualitative study on the interference of different anions was further carried out using 25 μg Mg to which a speck of various solid compounds was added. The results indicate that anions of periodate, persulphate, carbonate, oxalate, fluoride, citrate, and phosphate interfere with the present method. However, 17 other anions than those mentioned are without any appreciable influence. In an attempt to eliminate the interference due to the above mentioned cations, we were able to mask Co, Cu and Zn completely and Fe appreciably with cyanide, Pb appreciably with tartarate and Al completely with triethanolamine. Because the oxalate itself is among the interfering anions, we were not able to apply it as a possible masking agent for Ce and Y.

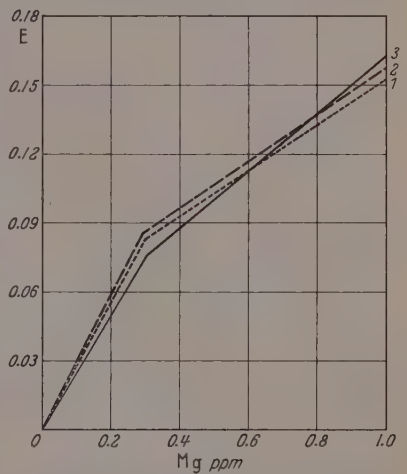


Fig. 3. Variation of extinction with concentration (Coleman spectrophotometer) *1* pure Mg solutions; *2* Mg + Co + KCN solutions; *3* Mg + Cu + KCN solutions

Obeyance of Beer's Law. Two sets of measurements were carried out with the Coleman spectrophotometer at a wave length of 530 nm and the Evelyn photoelectric colorimeter at a wave length of 540 nm. The first set involves measurements using either pure magnesium solutions containing 1.25—25 μg per 25 ml, or the same concentration of magnesium plus 10 fold its amount of Cu or Co using potassium cyanide for masking both cations. The second set involves measurements using pure magnesium solutions containing 12.5—75 μg per 25 ml. The first set exhibited a variation of extinction with concentration which conforms satisfactorily with Beer's Law within the ranges 0.05 to 0.3 and 0.3 to 1 ppm (Fig. 3). The second set (Fig. 4) exhibits a variation which conforms with Beer's Law within the ranges 0.5 to 0.8, 0.8 to 2 and 2 to 3 ppm.

Procedure. The appropriate volume of the neutral magnesium solution containing between 0.05 and 3 ppm of Mg is transferred to a 25 ml volumetric flask. The reagents are pipetted in the following order, mixing after each addition: 1.7 ml of

0.05% freshly prepared solution of the dye (range 0.05 to 1 ppm) or 2.2 ml of 0.1% dye solution (range 0.5 to 3 ppm), 2—3 ml of buffer (p_H 10), and water up to the mark. In presence of 10 fold the Mg amount of Cu, Co or Zn, 1 ml of 10% KCN solution was added before dilution with water up to 25 ml. The absorbancy is measured against a blank containing the same gradients but without Mg, using a sensitive photoelectric colorimeter at ~530 nm or a spectrophotometer at the same wave length within the range of 0.05 to 3 ppm. The concentration of magnesium can be read from curves prepared in the same manner from standard magnesium solutions. The colour under these conditions is developed immediately and remains constant for one hour.

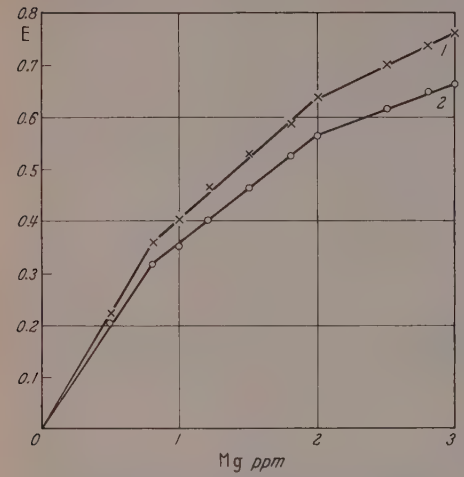


Fig. 4. Variation of extinction with concentration. *1* Evelyn photoelectric colorimeter; *2* Coleman spectrophotometer (pure Mg solutions)

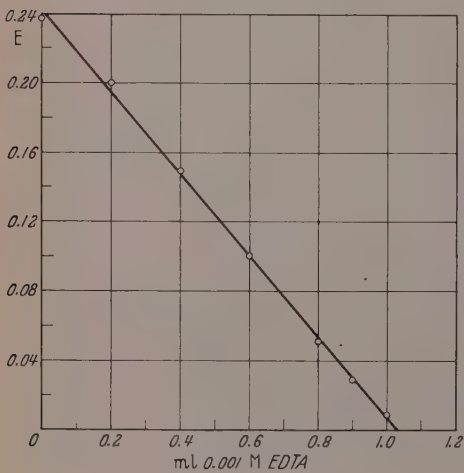


Fig. 5. Spectrophotometric titration of 25 μg Mg per 10 ml with 0.001 M EDTA solution

Spectrophotometric Titration of Magnesium with EDTA Solution. In an attempt to titrate microamounts of magnesium spectrophotometrically we succeeded to determine amounts in the order of 1 to 3 ppm. The procedure involved preparation of the coloured Mg-dye solution as above mentioned except using 8 ml of buffer (p_H 10) per 25 ml, transferring 10 ml to the cuvette of the Coleman instrument and measuring the absorbancy against a blank prepared in the same manner without Mg. The absorbancy was again measured after subsequent additions of 0.05 to 0.2 ml of 0.001 M standard EDTA solution from a 5 ml microburette and mixing well the solution in the stoppered cuvette. Fig. 5 represents the titration of 10 ml of $1.028 \cdot 10^{-4}$ M Mg solution (2.5 ppm) against 0.001 M EDTA solution, from which it is

apparent that 1.03 ml of EDTA solution represents the end point. This value gives the molarity of $1.03 \cdot 10^{-4}$ M Mg which is in excellent agreement with the above value.

Summary

Solochrome Black P. V. with its distinct acid-base properties has proved to be a suitable reagent for the spectrophotometric microdetermination of magnesium either alone or in the presence of zinc, calcium, cobalt, or copper. Interference due to many cations is simply eliminated. Spectrophotometric titration of magnesium with EDTA is investigated. Sensitivity of the method allows determining of 0.05 to 3 ppm Mg with reasonable accuracy.

Zusammenfassung

Solochromschwarz P. V., das als Säure-Base-Indicator verwendet werden kann, ist auch ein geeignetes Reagens zur spektrophotometrischen Mikrobestimmung von Magnesium. Zink, Calcium, Kobalt, Kupfer und andere Kationen können in einfacher Weise maskiert werden. Die spektrophotometrische Titration des Magnesiums mit ÄDTA-Lösung wird ebenfalls untersucht. 0,05—3 ppm Mg können mit guter Genauigkeit bestimmt werden.

References

[1] CHARLES, J.: Bull. Soc. Biol. **39**, 445 (1957). — [2] KHALIFA, H., and S. W. BISHARA: Z. analyt. Chem. **183**, 108 (1961). — [3] KHALIFA, H., and M. KHATER: Z. analyt. Chem. **183**, 241 (1961). — [4] MANN, C. K., and J. H. YOE: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 155 (1957); cf. Z. analyt. Chem. **158**, 126 (1957). — [5] MANN, C. K., and J. H. YOE: Analyt. Chemistry **28**, 202 (1956); cf. Z. analyt. Chem. **153**, 197 (1956).

Prof. Assistant Dr. H. KHALIFA,
Faculty of Science, Cairo University Giza, Egypt (UAR)

Aus dem Institut für Chemie und Untersuchung der Lebensmittel an der Technischen Hochschule für Chemie, Prag, Tschechoslowakei

Polarographische Bestimmung von Jodid im Überschuß anderer Halogenide an der Platinelektrode

Von
VLADIMÍR PLIŠKA

Mit 5 Textabbildungen

(Eingegangen am 3. Juni 1961)

Für die Bestimmung von Jodidspuren in chemisch-reinen Präparaten der Alkalichloride, besonders auch für die Analyse von Kochsalz, das einen Zusatz von Jod als Vorbeugungsmittel gegen endemischen Kropf

enthält, wird eine für die Betriebskontrolle geeignete zuverlässige Methode benötigt, die in kurzer Zeit genügend genaue Resultate liefert. Die bisher angewandten Methoden sind mit Rücksicht auf die speziellen Anforderungen der hygienischen und Betriebspraxis nicht ganz zufriedenstellend. Bei zahlreichen Titrationsmethoden ist der Zeitbedarf — vom Standpunkt der Kontroll-Laboratorien beurteilt — zu groß; die colorimetrischen Methoden liefern keine gut reproduzierbaren Ergebnisse und sind nicht genügend genau. Außerdem sind beide Gruppen von Methoden empfindlich gegen Luftsauerstoff und Spurenmengen von Oxydationsmitteln, z. B. gegen Brom, das oft zur Oxydation von Jodid zu Jodat angewandt wird. Demgegenüber ist die Polarographie an der Quecksilberelektrode[7,10,12,16], die die Jodidoxydation und die nachfolgende Registrierung der Jodatstufe im alkalischen Milieu zur Bestimmung ausnützt, eindeutig spezifisch. Diese Methode weist jedoch in bezug auf die Dauer der Analyse im Vergleich zur Bestimmung auf maßanalytischem Wege keine Vorteile auf; ihre Fehler sind noch größer als bei anderen üblichen Methoden[6].

Dagegen erfüllt die Polarographie an der Platinelektrode[1,2,5,14] die oben angeführten Ansprüche wenigstens teilweise. Die Literatur enthält viele mit Hilfe der Rotations- oder Vibrationselektrode gewonnene Angaben über die Oxydation von Jodid zu Jod, die von großer analytischer Bedeutung sind. Auf die Oxydation zu J^+-Ion (im Salzsäure-Milieu[5,13,14,17]), Jod(III)-säure (HJO_2[17]) und zu höheren Oxydationsgraden[14] wird ebenfalls hingewiesen.

Vom analytischen Standpunkt aus ist es von Vorteil, daß der eigentlichen Analyse keine Operationen (wie Oxydation, Beseitigung von überschüssigem Oxydationsmittel usw.) vorangehen. Auch die Oxydation anderer Halogene, die die direkte Jodidbestimmung an der Quecksilber-Tropfelektrode unmöglich machen, bedeutet hier kein Hindernis, da die Halbstufenpotentiale der einzelnen Oxydationsvorgänge voneinander genügend unterschieden sind.

Ich habe deshalb die Anwendbarkeit der Platinelektrode zur Jodidbestimmung neben einem großen Überschuß an Chlorid untersucht. Die Oberfläche der einfachen Platindrahtelektrode wurde durch einen Strom von Inertgas bespült. Eine ähnliche Maßnahme zur Erneuerung der Oberfläche haben NOVÁK[9], sowie auch COZZI u. DESIDERI[3] angewandt; die letztgenannten Verfasser arbeiteten unter Bedingungen, die den Verhältnissen an der Tropfelektrode möglichst angepaßt waren. Die Stufenhöhen waren demnach denen ähnlich, die bei der klassischen Polarographie gewonnen werden. In der im folgenden beschriebenen Methode wird die Oberfläche der Platindrahtelektrode öfters erneuert als dies bei der Polarographie an der Quecksilber-Tropfelektrode üblich ist.

Experimenteller Teil

Chemikalien. Alle angewandten Chemikalien waren analytisch rein. Als inertes Gas diente Glühlampenstickstoff.

Der verwendete Polarograph Typ Heyrovský V 301 (1949) war mit einem Derivationsadapter versehen.

Platinelektrode. Ein Platindraht (⌀ 0,3 mm, wirksame Länge 21 mm) war in einem Glasröhrchen eingeschmolzen und in eine Spirale gedreht. Der Kontakt wurde mit Quecksilber erreicht. Unterhalb des Platindrahtes war ein am Ende verengtes und nach oben gebogenes Glasröhrchen angebracht (die lichte Weite des verengten Teils war etwa 0,2 mm), durch das der Stickstoff zur Erneuerung der Oberfläche geleitet wurde. Die Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffes aus der

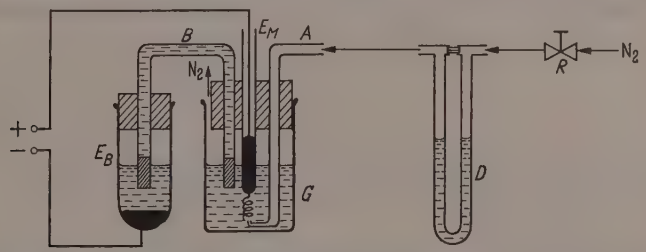


Abb. 1. Schaltungsschema der Elektrode. *A* Glasröhrchen zum Durchleiten von Stickstoff; *B* Brücke mit KCl-Lösung; *D* Durchflußmesser mit Dioctylphthalat; E_B Bezugselektrode; E_M Meßelektrode; *G* Meßgefäß; *R* Regelventil

Druckflasche wurde mit einem Regelventil reguliert und mit einem üblichen manometrischen Durchflußmesser gemessen. Dieser Durchflußmesser, in dem als Meßflüssigkeit Dioctylphthalat diente, war für Durchflüsse von 0 bis 600 ml N_2/min geeicht.

Als Bezugselektrode wurden zweierlei Ausführungen der Kalomelelektrode angewandt, und zwar einerseits eine kommerzielle Elektrode, andererseits eine Elektrode mit großer Oberfläche (etwa 300 cm^2). Außerdem wurden auch eine Kupferelektrode (ein zur Spirale gedrehter Kupferdraht, ⌀ 2 mm, Länge 55 mm, in 1 m $CuSO_4$-Lösung getaucht) und eine Zinkelektrode (gesättigtes Zink-Amalgam mit 1 m $ZnSO_4$-Lösung) als Bezugselektroden geprüft.

Abb. 1 zeigt das Schaltungsschema, das im wesentlichen mit dem einer üblichen polarographischen Schaltung übereinstimmt. Die Platinelektrode ist als Maßelektrode an den Pluspol angeschlossen. Als Stromquelle diente ein 4 V-Bleiakkumulator. Zum Messen des Stromes wurde ein Spiegelgalvanometer (Empfindlichkeit $4{,}15 \cdot 10^{-9}$ A/mm) angewandt.

Die zu untersuchende Lösung war während der Messung in dem 20 ml-Gefäß *G* untergebracht, dessen Gummistöpsel *3* Bohrungen (für die Elektroden und für das Durchleitungsröhrchen) und einen kleinen seitlichen Ausschnitt (zum Entweichen des Gases) enthielt.

Arbeitsvorgang. Die Versuche zur Ausarbeitung der Methode wurden mit gereinigtem Natriumchlorid und einer Standardlösung von Kaliumjodid (0,1 mg/ml) ausgeführt.

Mit Hilfe des entwickelten Verfahrens wurden dann einige Präparate von Natriumchlorid, jodierte und nichtjodierte Salze und Sole der Prešov-Region (West-Slowakei) analysiert.

Ergebnisse und Diskussion

SKOBEC u. Mitarb. stellten fest[2], daß ein 10facher Überschuß eines Halogenides den Depolarisationsvorgang eines anderen nicht beeinflußt. Im hier interessierenden Fall kam jedoch ein 100000facher Überschuß in Betracht. Deshalb wurde zuerst der Einfluß eines großen Chloridüberschusses auf den Jodidstrom untersucht. Dazu wurde eine 10^{-5} m Jodidlösung polarographiert, die mit Perchlorsäure zur Konzentration 0,1 n angesäuert war; die Chloridkonzentration wurde durch Zugabe einer bestimmten Menge von Natriumchlorid-Standardlösung reguliert. Die Unterschiede der Stufenhöhen der verschieden konzentrierten Natriumchloridlösungen in den Grenzen 0,024—0,144 g Cl^-/ml sind nicht statistisch signifikant. Jodid gab in allen Fällen nur eine Stufe, die der Oxydation

$$2\,J^- + 2e \rightarrow J_2$$

entsprach, was auch das Halbstufenpotential[5,17] (+0,58 V) und die Berechnung der Elektrovalenz ($n = 0{,}930 \pm 0{,}060$) bestätigt. Die zweite Stufe, die der Oxydation zum J^+-Ion entsprechen würde, habe ich in keinem Fall beobachtet.

Ebenso wie die Chloridionen sind auch Bromidionen im Überschuß ohne Einfluß auf die Jodidstufe. Die von anderen Verfassern[2,14] beschriebenen Bromidstufen wurden selbst bei Anwendung der stationären Elektrode nicht beobachtet.

Tabelle. *Einfluß von Säuren auf die Jodid-Stufenhöhe*

Säure	Perchlorsäure	Phosphorsäure	Schwefelsäure
Normalität	Stufenhöhen in mm		
0	14,5	18,0	18,0
0,1	14,0	17,5	16,0
0,2	12,5	17,5	13,5
0,3	14,5		
0,4	13,5	17,0	9,0
0,5	13,0		
0,6		16,0	9,5
0,8		15,5	6,0
1,0	13,5	15,5	9,0
2,0		15,5	10,5

In gesättigter Natriumchloridlösung wurde der Einfluß verschiedener Säuren, und zwar der Perchlorsäure, Phosphorsäure und Schwefelsäure in verschiedenen Konzentrationen auf die Stufenhöhe sowie auch auf das Halbstufenpotential von $5 \cdot 10^{-5}$ m Kaliumjodid verfolgt. Die Ergebnisse zeigt die Tabelle. Von den drei Säuren hat nur die Schwefelsäure einen wesentlichen Einfluß auf den Oxydationsstrom. Bei ihrem Vorhandensein wird der Strom herabgesetzt. Auch eine Abhängigkeit des Halbstufenpotentials von der Säurekonzentration wurde nur im Falle der Schwefelsäure festgestellt. Die Oxydation des Jodids im Milieu der Phosphor- oder Perchlorsäure ist durch das Halbstufenpotential $\pi_{1/2} = 0{,}58$ V charakterisiert. Im Schwefelsäure-Milieu dagegen sinkt dieses annähernd linear mit dem

Logarithmus der Säurekonzentration (Abb. 2); das gleiche gilt für die Elektrovalenz, berechnet aus der Gleichung der polarographischen Kurve nach von Stackelberg[15] (Abb. 3). Diese Änderung der Stromeigenschaften ist nicht leicht zu erklären. Man kann den Einfluß der Adsorption an der Elektrodenoberfläche, die zur Potentialverschiebung führt, nicht ausschließen, sowie auch nicht die Entstehung einiger oxydativ-wirksamer Verbindungen[11], die die Jodidkonzentration in der Diffusionsschicht vermindern. Welche Ursachen tatsächlich wirksam sind, soll jedoch in diesem Aufsatz nicht näher analysiert werden.

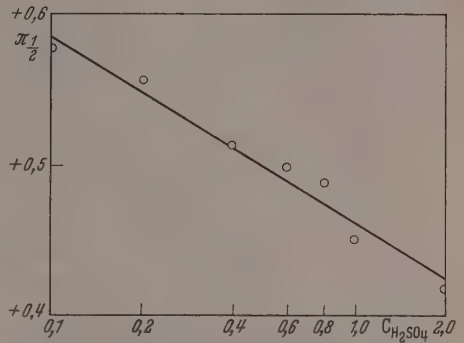


Abb. 2. Abhängigkeit des Halbstufenpotentials der Jodidstufe ($\pi_{1/2}$ [V]) von der Schwefelsäurekonzentration ($C_{H_2SO_4}$, [äqu./l])

In Abb. 4 ist die Abhängigkeit der Stromhöhe von der Jodidkonzentration dargestellt. Elektrolyt ist wieder die 0,5 n schwefelsaure gesättigte Natriumchloridlösung. In Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur[2] über Platinelektroden bei anderen Meßvorgängen ist diese Abhängigkeit unter streng definierten Bedingungen linear.

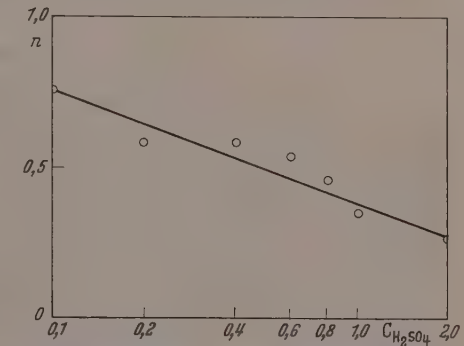


Abb. 3. Abhängigkeit der Elektrovalenz des Elektrodenvorganges $J^-/J_2(n)$ von der Schwefelsäurekonzentration ($C_{H_2SO_4}$, [äqu./l])

Es wurden weiterhin die experimentellen Bedingungen der Jodidbestimmung verfolgt. Der Blickstrom („Ladungsstrom") weist immer eine steigende Tendenz auf; zur Kompensation seines Einflusses wurde deshalb die übliche Kompensationsvorrichtung[4] verwendet. Die optimale Kompensation muß für jede Versuchsserie empirisch gefunden werden. Auf diese Art wurden ohne Anwendung der Derivationsschaltung, die die Empfindlichkeit ungünstig beeinflussen würde, gut entwickelte Stufen gewonnen.

Von den geprüften Bezugselektroden war die komerzielle gesättigte Kalomelelektrode die beste. Die Kalomelelektrode, mit großer Oberfläche

(etwa 200 cm^2) die z. B. SKOBEC u. Mitarb.[2] empfohlen haben, ist keine Bedingung für Gewinnung gut entwickelter Stufen.

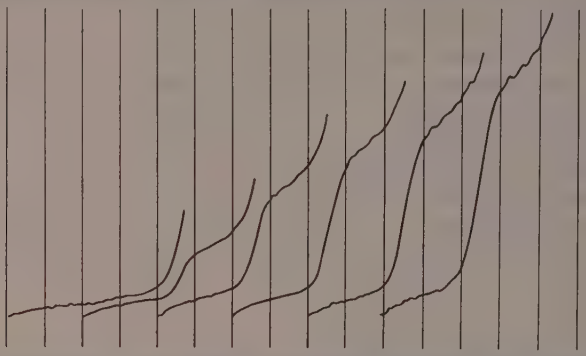


Abb. 4. Abhängigkeit der Stufenhöhe des Jodids von der Jodidkonzentration. Einzelne Stufen: $4{,}80 \cdot 10^{-6}$, $9{,}60 \cdot 10^{-6}$, $1{,}44 \cdot 10^{-5}$, $1{,}92 \cdot 10^{-5}$, $2{,}44 \cdot 10^{-5}$ m KJ. Elektrolytlösung: gesätt. NaCl-Lösung + 0,5 n Schwefelsäure

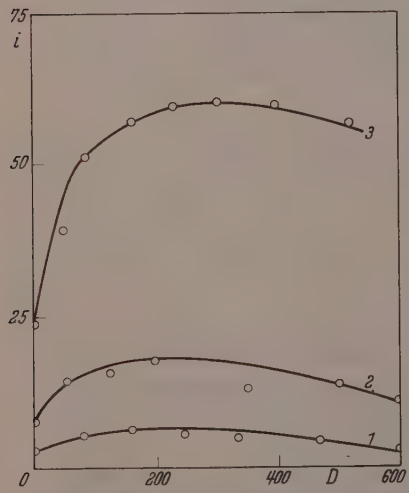


Abb. 5. Abhängigkeit der Stufenhöhe des Jodids (i, [mm]) von der Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffs (D, [ml/min]). Kurve *1:* $1{,}2 \cdot 10^{-5}$ m KJ; *2:* $3{,}60 \cdot 10^{-5}$ m KJ; *3:* $1{,}20 \cdot 10^{-4}$ m KJ. Elektrolytlösung: gesätt. NaCl-Lösung + 0,5 n Schwefelsäure

Die Stromstärke ist von der Strömungsgeschwindigkeit des Durchleitgases stark abhängig, was auch schon früher NOVÁK[8] an der Quecksilberelektrode beobachtet hat. Diese Abhängigkeit zeigen die Kurven der Abb. 5. Steigende Durchflußgeschwindigkeit verursacht zunächst ein Anwachsen des Diffusionsstroms infolge des intensiven Abwaschens der Elektrodenoberfläche. Von einer gewissen Geschwindigkeit an wird aber die Diffusionsschicht an der Oberfläche deformiert, woraus sich ein schwaches Absinken des Stromes ergibt. Es ist leicht möglich, die optimale Durchflußgeschwindigkeit festzustellen. Sie liegt für die in dieser Arbeit angewandte Vorrichtung bei 100—300 ml N_3/min.

Zur Bestimmung des Jodids im Chloridüberschuß wird die Lösung des zu analysierenden Stoffes mit Phosphorsäure bis zur Konzentration 0,5 m angesäuert. Man reguliert die Geschwindigkeit des Durchleitgases

auf den experimentell festgestellten Wert und registriert die Jodidstufe im Spannungsgebiet 0 bis +2 V. Die Stufenhöhe wird mit der einer Eichkurve verglichen.

Die Nachweisgrenze der oben beschriebenen Bestimmungsmethode (Oberfläche der Meßelektrode ungefähr 20 mm², Stickstoffdurchfluß 150 ml/min, Reduktion der Galvanometerempfindlichkeit 1:10) ist 0,5 μg J^-/ml. Werden die Oberfläche der Meßelektrode und die Galvanometerempfindlichkeit noch vergrößert, ist es möglich, eine noch höhere Empfindlichkeit zu erreichen, wenn auch die Kurven stets etwas deformiert sind. Als Empfindlichkeitsgrenze kann man die Konzentration 0,1 μg J^-/ml ansehen (Atamanenko u. Skobec[2] führen den Wert 0,2 μg J^-/ml an). Die hier genannten Werte sind subjektiv (d.h. sie wurden nicht statistisch gewonnen).

Die Streuung wurde einerseits aus den 27 parallelen Werten in 3 Konzentrationsgraden (S_v^2), andererseits aus den 27 durch verschiedene Facharbeiter gemessenen Werten, ebenfalls in drei Konzentrationsgraden ($S_W{}^2$), abgeschätzt. Die Varianz für den ersten Fall ist $V_V = \frac{S_V}{\bar{x}} = 4{,}75\,\%$, für den zweiten Fall $V_W = \frac{S_W}{\bar{x}} = 17{,}40\,\%$ ($\bar{x}$ bedeutet das arithmetische Mittel der Meßwerte).

Zusammenfassung

Die Oxydation von Jodid in saurer Lösung wurde an der Platinelektrode bei Vorhandensein eines großen Überschusses von Chlorid oder Bromid unter polarographischen Bedingungen verfolgt. Jodid weist nur eine Stufe auf, die nach ihrem Halbstufenpotential der Oxydation zu Jod entspricht. Die Bildung des J^+-Ions wurde unter den beschriebenen Bedingungen und bei der gegebenen Jodidkonzentration nicht betrachtet. Der Oxydationsstrom ist weder von der Jodidkonzentration noch von der Konzentration der Lösung an Perchlor- oder Phosphorsäure abhängig. Schwefelsäure ändert dagegen in Abhängigkeit von der Konzentration die Charakteristik der Stufen: das Halbstufenpotential verschiebt sich zu negativeren Werten und der Wert n sinkt linear mit dem Logarithmus der Schwefelsäurekonzentration. Zu den Versuchen wurde eine Platindrahtelektrode verwendet, deren Oberfläche durch den strömenden Stickstoff bespült wurde.

Es besteht eine gute Möglichkeit, den Oxydationsstrom analytisch zu verwenden, besonders zur Bestimmung des Jodidgehaltes im jodierten Kochsalz und in chemisch-reinen Präparaten von Natriumchlorid oder Natriumbromid. Die Varianz der Meßwerte ist nicht größer als bei anderen polarographischen Methoden zur Jodidbestimmung[6]; der Zeitbedarf ist geringer.

Summary

The oxidation of iodide in acid solution is investigated on polarographic conditions at the platinum electrode in the presence of an large excess of chloride or bromide. Iodide shows only one wave corresponding, according to its halfe-wave potential, to the oxidation to iodine. Formation of I^+ ions was not observed on the conditions described and at the given iodide concentration. The oxidation current depends neither on the iodide concentration nor on the concentration of perchloric or phosphoric acids. On the other hand, sulphuric acid, depending on the concentration, changes the character of the waves; the half-wave potential shifts towards more negative values and the value n decreases linearly with the logarithm of the sulphuric acid concentration. A platinum electrode, deaerated by nitrogen, was used in these experiments. There is also a good possibility to employ the oxidation current analytically, especially for the determination of iodide content of iodised common salt or of chemically pure preparations of sodium chloride or sodium bromide. Deviation of the results is not greater than with other polarographic methods, the time required is shorter.

Literatur

[1] ATAMANENKO, N. N., u. N. I. BELINSKAJA: Zavodskaja Laborat. **24**, 954 (1958); vgl. diese Z. **167**, 442 (1959). — [2] ATAMANENKO, N. N., u. E. M. SKOBEC: Ukrain. chim. Ž. **23**, 771 (1957). — [3] COZZI, D., u. P. G. DESIDERI: J. electroanal. Chem. **1**, 301 (1960). — [4] HEYROVSKÝ, J., u. P. ZUMAN: Einführung in die praktische Polarographie. Verlag Technik, Berlin 1959. — [5] KOLTHOFF, I. M., u. J. JORDAN: J. Amer. chem. Soc. **75**, 1571 (1953); Analyt. Chemistry **25**, 1833 (1953); vgl. diese Z. **145**, 233 (1955). — [6] LÍKAŘ, O., V. PLIŠKA u. R. REISENAUER: bisher nicht veröffentlicht. — [7] NOVÁK, J. V. A.: Collect. czechoslov. chem. Commun. **19**, 177 (1953); vgl. diese Z. **141**, 438 (1954). — [8] NOVÁK, J. V. A.: Collect. czechoslov. chem. Commun. **21**, 662 (1956); vgl. diese Z. **156**, 40 (1957). — [9] NOVÁK, J. V. A.: Čs. Pat. Nr. 88295 (1954). — [10] PLIŠKA, V., u. D. RYKL: Československ. Farmac. **7**, 515 (1958). — [11] ROZENTAL, K. I., u. V. I. VESELOVSKIJ: Ž. Fiz. Chim. **27**, 1163 (1953). — [12] RYLICH, A.: Collect. czechoslov. chem. Commun. **7**, 288 (1935); vgl. diese Z. **109**, 267 (1937). — [13] SKOBEC, E. M.: Ukrain. chim. Ž. **20**, 496 (1954). — [14] SKOBEC, E. M., N. N. ATAMANENKO u. V. D. RJABOKON: Zavodskaja Laborat. **17**, 899 (1951). — [15] VON STACKELBERG, M.: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **45**, 466 (1939). — [16] VLČEK, A. A.: Chem. Listy **44**, 77 (1950). — [17] EL WAKKAD, S. E. S., S. E. KKALAFÁLLA u. A. M. S. EL DIN: Recueil Trav. Chim. Pays-Bas **76**, 789 (1957).

Ing. VLAD. PLIŠKA,
Institut für organische Chemie und Biochemie der Akad. Wiss., Praha 6, Na cvičišti 2 (Tschechoslowakei)

Lehrgebiet Analytische Chemie an der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

Photometrische Bestimmung von Pyridin in Alkohol

Von

E. Asmus, J. Kraetsch und D. Papenfuss

Mit 10 Textabbildungen

(Eingegangen am 3. Juni 1961)

Die Bestimmung von Pyridin im Alkohol ist unter anderem für gerichtschemische Untersuchungen von Bedeutung, bei denen der Nachweis der Verwendung von vergälltem oder teilweise entgälltem Sprit zur Herstellung von Trinkbranntwein zu führen ist. Die zur Zeit benutzten quantitativen Methoden sind teilweise recht umständlich oder nur wenig empfindlich[3], so daß sie sich für eine schnelle Bestimmung kleinster Pyridingehalte nicht eignen.

Vor einer Anzahl von Jahren hat der eine von uns, gemeinsam mit Garschagen[2] über eine photometrische Bestimmung von Pyridin in Wasser und Ammoniaklösungen berichtet. Die Ermittlung der Pyridinmenge geschah über die Messung der Extinktion eines roten Polymethinfarbstoffes.

Wir hatten zunächst die Absicht, ein analoges Verfahren auch zur Bestimmung von Pyridin in Alkohol auszuarbeiten, mußten jedoch feststellen, daß der Alkohol einen Einfluß sowohl auf die Reaktionskinetik als auch auf den Extinktionswert hatte. Beide Effekte wirken sich besonders stark bei kleinsten Pyridingehalten aus, da hierbei mit nichtvorverdünnten Alkoholproben gearbeitet werden muß. So sahen wir uns gezwungen, uns nach einem anderen Arbeitsprinzip umzusehen.

In der oben zitierten Arbeit[2] hatten wir bereits gezeigt, daß nach dem Zusammengeben von Pyridin, Kaliumcyanid und Chloramin (p-Toluolsulfonchloramidnatrium) sich in einer Zeitreaktion eine gelbe Farbe entwickelt, die uns damals wegen des raschen Abklingens der bei 436 nm visuell gemessenen Extinktion für die Bestimmung von Pyridin nicht geeignet erschien. Die gleiche Erfahrung machte Pěknice[5], der Nicotinsäure über die mit Chloramin in Gegenwart von Cyanid gebildete gelbe Farbe bei der Meßwellenlänge 440 nm bestimmte. Da wir jetzt über eine wesentlich bessere apparative Ausrüstung verfügten, als es bei Veröffentlichung der oben genannten Arbeit[2] der Fall war, untersuchten wir die Absorptionskurven der gelben Farbe, die beim Zusammengeben wäßriger Pyridin-, KCN- und Chloraminlösungen entsteht, mit dem registrierenden

Photometer DK 2 von Beckman. Die zu verschiedenen Zeiten nach dem Zusammengeben der Lösungen registrierten Absorptionskurven (Abb. 1) zeigen 2 Maxima: ein kleines bei etwa 440 nm und ein stark ausgeprägtes bei ungefähr 391 nm. Beide Maxima bilden sich zunächst gleichzeitig aus, das kleinere wächst jedoch nur kurze Zeit. Nach 5 min setzt ein rascher Abbau ein und die Substanz, der dieses Maximum zuzuordnen ist, wird nun zugunsten der anderen ($\lambda_{max} = 391$ nm) umgewandelt, worauf der bei 417 nm auftretende isosbestische Punkt hinweist. Nach 45 min ist das rechte Maximum praktisch verschwunden, das linke hat seinen höchsten Wert erreicht. Er bleibt aber nicht erhalten; auch die bei 391 nm liegende Bande erleidet einen Abbau, doch erfolgt dieser so langsam, daß man erst 4 Std später eine Absorptionskurve erhält, die von der Kurve 8 in Abb. 1 gerade anfängt etwas abzuweichen.

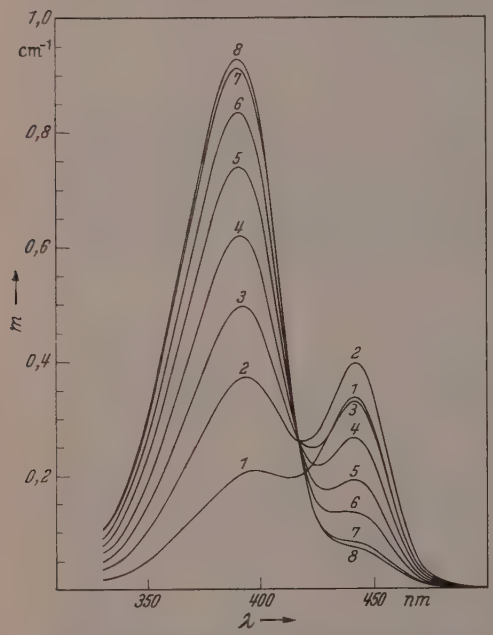


Abb. 1. Absorptionskurven der gelben Lösungen gemessen zu verschiedenen Zeiten nach dem Zusammengeben von Pyridin, Kaliumcyanid und Chloramin. Kurve *1* nach 2 min; Kurve *2* nach 5 min; Kurve *3* nach 8 min; Kurve *4* nach 12 min; Kurve *5* nach 18 min; Kurve *6* nach 25 min; Kurve *7* nach 35 min; Kurve *8* nach 45 min

In Unkenntnis der Existenz dieser bei 391 nm liegenden Absorptionsbande, die wegen ihrer langsamen zeitlichen Veränderung und ihres hohen Extinktionswertes für die analytische Bestimmung von Pyridin sehr geeignet erscheint, hielten wir seinerzeit eine Pyridinbestimmung über die gelbe Farbe, die zeitlich sehr inkonstant war, für unmöglich. Wohl aus dem gleichen Grunde hat Pěknice die ungünstige, sich rasch verändernde rechte Absorptionsbande zur Bestimmung von Nicotinsäure herangezogen, obgleich die kurzwellige Bande, wie wir feststellen konnten, in gleicher Weise auch bei Ersatz des Pyridins durch Nicotinsäure auftritt ($\lambda_{max} = 396$ nm).

Pěknice schreibt die von ihm verwendete Absorptionsbande bei 440 nm der 1-[p-Toluolsulfonimido]-penten(2)-5-[p-toluolsulfonamido]-carbonsäure(4) zu, die sich aus der Nicotinsäure gebildet hat. Allerdings

bringt er keinen stichhaltigen Beweis für seine Behauptung, isoliert auch nicht die fragliche Substanz. Von uns inzwischen angestellte Versuche sprechen nicht für die Behauptung von PĚKNICE. Auch wir haben die den beiden beobachteten Absorptionsbanden zuzuordnenden Stoffe noch nicht isoliert, können aber immerhin folgende Aussage machen: Ersetzt man beim Farbausbildungsversuch das Chloramin durch Chlorwasser, gegebenenfalls auch KCN durch KSCN, so erhält man bei allen möglichen Kombinationen stets das bei 391 nm liegende linke Maximum, nicht jedoch das rechte bei 440 nm. Dieses tritt nur bei Anwesenheit von Chloramin auf. Der Ersatz von Chlor- durch Bromwasser bedingt nur eine geringe Verschiebung des linken Maximums um etwa 2 nm zu längeren Wellen. Der Stoff, dem die bei 391 nm liegende Bande zuzuordnen ist, kann nicht der Glutacondialdehyd sein. SCHWARZENBACH, LUTZ u. FELDER[6] haben gezeigt, daß das Natriumsalz des Glutacondialdehyds bei 360 nm absorbiert, was wir durch eigene Versuche bestätigen können. Wir werden daher die fragliche Substanz, die bei 391 nm absorbiert, im Verlaufe dieser Arbeit als „gelben Körper" bezeichnen.

Bei unseren Messungen benutzten wir das Photometer Eppendorf. Es war daher am zweckmäßigsten, als Arbeitswellenlänge die dem Absorptionsmaximum benachbart gelegene Hg-Linie 405 zu benutzen.

Als erstes wurde die p_H-Abhängigkeit der Farbausbildung (maximal erreichbarer Extinktionsmodul bei $\lambda = 405$ nm und Farbausbildungszeit) untersucht, da Vorversuche ergeben hatten, daß schwach alkalisches Milieu am günstigsten war.

Zu diesem Zwecke wurden in einem 100 ml-Kolben pausenlos in der angegebenen Reihenfolge zusammengegeben:

1 ml 0,01 vol.-%ige alkohol. Pyridinlösung,

1 ml 1%ige wäßrige KCN-Lösung,

Puffer, gemischt aus 25 ml 0,2 m Natriumboratlösung nach SÖRENSEN und einer variablen Menge 0,1 n Salzsäure oder Natronlauge

5 ml 1%ige wäßrige Chloraminlösung,

Wasser bis zur Marke.

Der p_H-Wert der Mischung wurde mit dem Beckman p_H-Meter H-2 unter Verwendung einer Glaselektrode gemessen.

Das Ergebnis dieses Versuches zeigt Abb. 2. Man erkennt, daß zur Erzielung des maximal erreichbaren Extinktionsmoduls ein p_H-Wert von etwa 9 am günstigsten ist. Allerdings ist die zur Ausbildung der Farbe benötigte Zeit unter diesen Bedingungen extrem groß, ein Umstand, der für die Ausarbeitung einer Schnellanalyse nicht günstig ist.

War der vorstehend beschriebene Versuch mit etwa gleichen molaren Mengen KCN und Chloramin ausgeführt worden (jeweils 0,154 mMole KCN und 0,178 mMole Chloramin), so wurde in einer weiteren Versuchsreihe das relative Verhältnis dieser beiden Reagentien variiert. Es wurden

2 Parallelversuche so angesetzt, daß entweder bei konstanter Pyridin- und KCN-Konzentration die Menge des Chloramins oder unter Konstanthaltung der Pyridin- und Chloraminkonzentration diejenige des KCN systematisch gesteigert wurde.

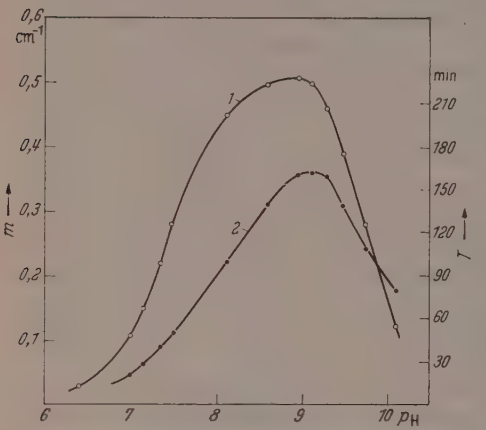


Abb. 2. pH-Abhängigkeit des Extinktionsmoduls (*1*) und der Farbausbildungsdauer (*2*)

Die Zusammensetzung der Lösungen bei diesen Versuchsreihen war folgende:

Versuchsreihe 1. In einen 100 ml-Kolben wurden gegeben:

1 ml 0,01 vol-%ige alkohol. Pyridinlösung,

1 ml 1%ige wäßrige KCN-Lösung,

25 ml eines Boratpuffers vom pH 7,7 (etwa 54 Volumenteile 0,2 m Natriumboratlösung nach Sörensen und etwa 46 Vol.-Teile 0,1 n Salzsäure),

5 ml a%ige wäßrige Chloraminlösung ($0{,}1 \leqq a \leqq 10$),

Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

Versuchsreihe 2. In einen 100 ml-Kolben wurden gegeben:

1 ml 0,01 vol-%ige alkohol. Pyridinlösung,

1 ml b%ige wäßrige KCN-Lösung ($0{,}1 \leqq b \leqq 10$),

25 ml Boratpuffer pH 7,7,

5 ml 1%ige wäßrige Chloraminlösung,

Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

Gemessen wurden der maximal erreichbare Extinktionsmodul m bei 405 nm und die zu seiner Ausbildung benötigte Zeit.

Die Abb. 3 und 4 zeigen den Verlauf der beobachteten Werte. Dem eigenartigen Typus der Kurven glauben wir folgende Tatsachen entnehmen zu können.

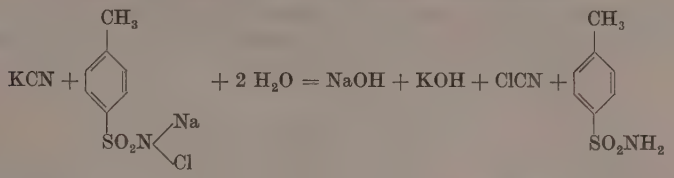
1. Die Reaktion wird sowohl durch einen Überschuß von KCN als auch einen solchen von Chloramin gestört.

2. Die Störung durch einen Überschuß von Chloramin ist sehr stark, da unmittelbar nach dem Überschreiten des molaren Verhältnisses Chloramin:KCN = 1:1 ein plötzliches Absinken der Modulwerte beobachtet wird.

3. Die Reaktion zwischen KCN und Chloramin verläuft nach einer Gleichung mit dem molaren Koeffizientenverhältnis 1:1.

4. Ein Überschuß an Chloramin beschleunigt die Reaktion.

Der Befund 3 würde mit der Bruttoreaktionsgleichung[4]



im Einklang stehen. Den starken Abfall des Extinktionsmoduls nach Überschreiten des molaren Verhältnisses Chloramin : KCN = 1 führen

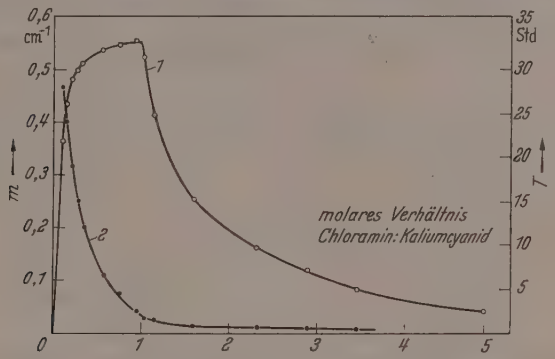


Abb. 3. Abhängigkeit des Extinktionsmoduls (*1*) und der Farbausbildungsdauer (*2*) vom molaren Verhältnis von Chloramin zu Kaliumcyanid

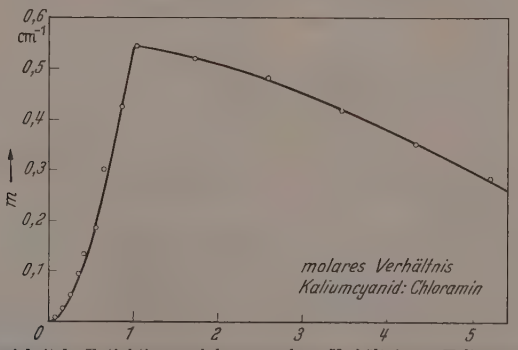


Abb. 4. Abhängigkeit des Extinktionsmoduls vom molaren Verhältnis von Kaliumcyanid zu Chloramin

wir auf das dann auftretende Chlor zurück. Führt man nämlich die Versuchsreihe 1 so durch, daß man statt Chloraminlösungen Chlorwasser verwendet, so tritt auch hierbei nach Überschreiten des molaren Verhältnisses 1 : 1 ein rapides Abnehmen des Extinktionsmoduls ein und zwar, wie es auch zu erwarten ist, in noch stärkerem Maße als beim Chloramin.

Ein weiterer Versuch sollte der Beantwortung der Frage dienen, wie sich die Gesamtkonzentration an Chlorcyan auf die Ausbildung des gelben Körpers auswirkt. Für diesen Versuch wurden in einem 100 ml-Kolben nachstehende Reagentien zusammengegeben:

1 ml 0,01 vol-%ige alkohol. Pyridinlösung,
x ml 1%ige, bzw. y ml 0,01%ige wäßrige KCN-Lösung, ($0{,}1 \leqq x \leqq 10$, $0{,}4 \leqq y \leqq 8$)
50 ml Boratpuffer p_H 7,7,
x ml 4.326%ige bzw. y ml 0,04326%ige wäßrige Chloraminlösung,
Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

Die stets gleichen Volumina x bzw. y der gleichmolaren KCN- und Chloraminlösung wurden systematisch vergrößert und der dabei maximal erreichbare Extinktionsmodul bei 405 nm und die Farbausbildungszeit gemessen.

Das Ergebnis dieses Versuches zeigt Abb. 5. Man entnimmt dem Verlauf der Kurve, daß die Reaktion von Pyridin mit dem aus Chloramin und KCN gebildeten Chlorcyan bei steigender Konzentration des letzteren

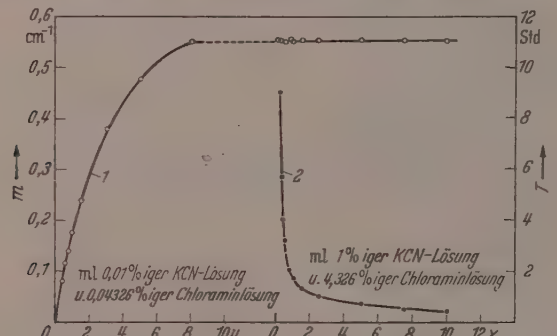


Abb. 5. Verhalten des Extinktionsmoduls (*1*) und der Farbausbildungsdauer (2) bei gleichzeitiger Steigerung der KCN- und Chloraminkonzentration

vollständiger abläuft, daß jedoch mehr als 0,1 ml 1%ige KCN- und 4,326%ige Chloraminlösung keine weitere Erhöhung des Moduls bringen. Mit wachsendem Chlorcyangehalt nimmt die Reaktionszeit zunächst stark, dann immer weniger ab. Wertet man die beobachtete Abhängigkeit des Moduls m vom Volumen y nach der Geraden-Methode von Asmus[1] aus, trägt also $\frac{1}{y}$ gegen $\frac{1}{m}$ in einem Koordinatensystem auf, so erhält man eine Gerade, die eine Umsetzung von Pyridin mit Chlorcyan im molaren Verhältnis 1:1 beweist (Abb. 6).

Gibt man die zu untersuchende alkoholische Pyridinlösung zu einem äquimolaren Gemisch aus Kaliumcyanid- und Chloraminlösungen, so ist

wegen einer etwaigen Hydrolyse des gebildeten Chlorcyans zu erwarten, daß die Zeit zwischen dem Vermischen der beiden Reagenslösungen und der Zugabe des Pyridins von Einfluß auf das Analysenergebnis sein könnte.

Um diese Frage zu prüfen, haben wir eine Versuchsreihe angesetzt, bei der in einen 100 ml-Kolben zunächst

1 ml 1%ige wäßrige KCN-Lösung

und

1 ml 4,326%ige wäßrige Chloraminlösung

gegeben und dann nach einer variablen Pause von t Minuten ($0 \leqq t \leqq 10$)

1 ml 0,01 vol-%ige alkohol. Pyridinlösung,

25 ml Boratpuffer p_H 7,7

Wasser bis zur Marke

hinzugefügt wurden.

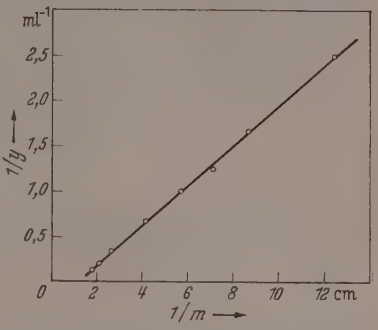


Abb. 6. Ermittlung des Koeffizientenverhältnisses der Reaktionsgleichung für die Umsetzung von Pyridin mit Chlorcyan nach der Geradenmethode

Wie Abb. 7 zeigt, waren die erhaltenen Modulwerte stets gleich. Mit wachsender Pausendauer jedoch wird die Bildungsgeschwindigkeit des gelben Körpers geringer, es dauert also wesentlich länger bis zur Ausbildung des maximalen Extinktionsmoduls. Offensichtlich hängt das damit

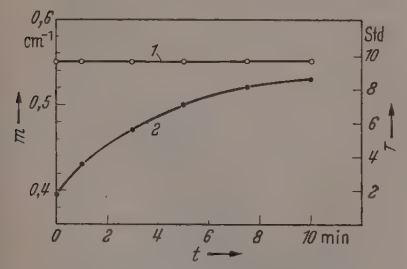


Abb. 7

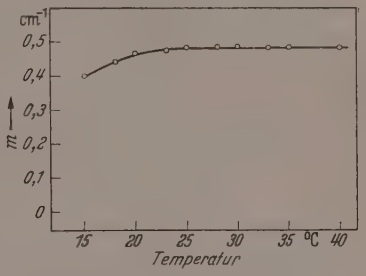


Abb. 8

Abb. 7. Abhängigkeit des Extinktionsmoduls (*1*) und der Farbausbildungsdauer (*2*) von der Länge einer Pause vor Zugabe des Pyridins

Abb. 8. Abhängigkeit des sich in 40 min ausbildenden Extinktionsmoduls von der Temperatur

zusammen, daß während der eingeschalteten Pause die Konzentration des Chlorcyans abnimmt, der Konzentrationswert jedoch auch nach 10 min noch so groß ist, daß eine quantitative Umsetzung des Pyridins erfolgt.

Es war ferner zu erwarten, daß der Temperatureinfluß auf die Teilprozesse sich nicht gerade kompensieren würde, daß also im Endeffekt eine Abhängigkeit des beobachteten Extinktionsmoduls von der Temperatur vorhanden sein würde. Über die Größe dieses Effektes gab eine

Versuchsreihe Auskunft, bei der die Ausbildung des gelben Körpers bei verschiedenen Temperaturen verfolgt wurde. Die Messung des Extinktionsmoduls geschah einheitlich 40 min nach dem Zusammengeben der Lösungen. Man erkennt an der Abb.8 deutlich, daß bei Temperaturen oberhalb von 25° C praktisch keine Änderung des Extinktionsmoduls mehr eintritt. Die Zeitdauer von 40 min war deshalb so gewählt, weil, wie Abb. 9 zeigt, die Ausbildung des Extinktionsmoduls bei 25° C zeitlich so erfolgt, daß nach etwa 40 min die Farbe voll ausgebildet wird.

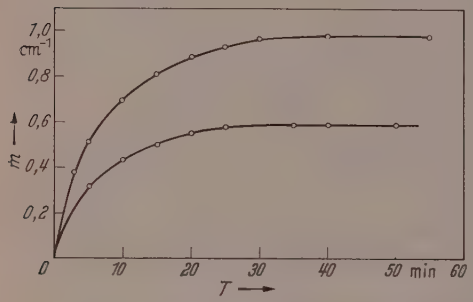


Abb. 9. Abhängigkeit des sich bei 25° C ausbildenden Extinktionsmoduls von der Zeit für zwei verschiedene Pyridinkonzentrationen

Versucht man die Ergebnisse der im vorstehenden beschriebenen vorbereitenden Experimente für die Aufstellung einer Vorschrift zur Bestimmung von Pyridin in Alkohol auszuwerten, so erkennt man, daß man am günstigsten nicht, wie es sich zunächst aus Abb. 2 zu ergeben schien, in einem Medium vom p_H-Wert 9 arbeitet. Wohl wird unter diesen Bedingungen die stärkste Färbung erreicht, jedoch ist die Farbausbildungszeit so lang, daß man sich gezwungen sieht, unter Verzicht auf den höchsterreichbaren Extinktionsmodul zu einem kleineren p_H-Wert überzugehen, bei dem die Reaktion rascher abläuft. Eine weitere Verkürzung der Zeitdauer bei möglichster Beibehaltung des Moduls erreicht man durch ein molares Mischungsverhältnis Chloramin : Kaliumcyanid in der Größenordnung 1 : 1, wobei man zur Vermeidung des in Abb. 3 dargestellten rapiden Abfalls des Moduls beim Überschreiten des Verhältnisses Chloramin : Cyanid = 1 etwas unter diesem Werte bleibt. Eine Erhöhung des Absolutwertes der Konzentrationen von Cyanid und Chloramin verkürzt weiterhin die Ausbildungszeit der Farbe. Zur Sicherung reproduzierbarer Meßwerte hält man die Temperatur während der Reaktion zweckmäßigerweise konstant auf 25° C.

So ergibt sich aus diesen Überlegungen folgende

Analysenvorschrift zur Bestimmung von Pyridin in Alkohol

Reagentien. Kaliumcyanid p. a. Merck, Chloramin p. a. Merck, Borsäure nach Sörensen Merck, 1 n Natronlauge Merck, 0,1 n Salzsäure Merck, Boratpuffer p_H 7,7. Boratpuffer p_H 7,7: Ungefähr 54 Volumteile einer 0,2 m Boratlösung nach Sörensen (siehe Küster-Thiel-Fischbeck, Logarithmische Rechentafeln) und etwa 46 Vol.-Teile 0,1 n Salzsäure werden gemischt; der p_H-Wert wird mit der Glaselektrode kontrolliert bzw. falls erforderlich genau eingestellt.

Arbeitsvorschrift. a) für Pyridinkonzentrationen 0,1 bis 1,0 Vol-%. Der zu untersuchenden Probe werden 2 ml entnommen und mit Wasser auf 100 ml verdünnt. Von dieser Lösung wird in einen 100 ml-Meßkolben 1 ml gegeben, worauf pausenlos hinzugefügt werden: 10 ml einer 1%igen wäßrigen KCN-Lösung, 50 ml eines Boratpuffers vom p_H-Wert 7,7, 10 ml einer 4%igen wäßrigen Chloraminlösung und Wasser bis zur Marke. Die Mischung im Kolben wird gut umgeschwenkt und der Kolben für 40 min in einen auf 25° C eingeregelten Thermostaten gestellt. Anschließend wird mit Quecksilberlicht und Filter Hg 405 photometriert.

Die Ermittlung des Pyridingehaltes p geschieht nach der Formel

$$p\ (\text{Vol-\%}) = 1{,}02\ \text{m},$$

wobei m der gemessene Extinktionsmodul in cm^{-1} ist.

b) für Pyridinkonzentrationen 0,01 bis 0,1 Vol-%. Man verfährt wie unter a, nur mit dem Unterschied, daß eine andere Vorverdünnung der zu untersuchenden Probe vorgenommen wird. Es werden jetzt 5 ml auf 25 ml mit Wasser verdünnt. Die Auswertung geschieht nach der Formel

$$p\ (\text{Vol-\%}) = 0{,}102\ \text{m}.$$

c) für Pyridinkonzentrationen kleiner als 0,01 Vol-%. Die zu untersuchende Probe wird in diesem Konzentrationsbereich *nicht* vorverdünnt. Die Auswertungsformel lautet

$$p\ (\text{Vol-\%}) = 0{,}0204\ \text{m}.$$

Tabelle

Pyridin gegeben Vol.-%	m cm^{-1}	Pyridin ermittelt Vol.-%	Relativer Fehler % des Meßwertes
1,000	0,980	1,000	±0
0,600	0,588	0,600	±0
0,500	0,490	0,500	±0
0,100	0,100	0,102	+2,0
0,1000	0,980	0,100	±0
0,0800	0,787	0,0803	+0,7
0,0500	0,487	0,0497	−0,8
0,0200	0,197	0,0201	+0,5
0,0150	0,150	0,0153	+2,0
0,1000	0,099	0,0101	+1,0
0,01000	0,490	0,0100	±0
0,00800	0,394	0,00804	+0,5
0,00500	0,244	0,00498	−0,4
0,00400	0,195	0,00398	−0,5
0,00200	0,099	0,00202	+1,0
0,00150	0,075	0,00153	+2,0
0,00100	0,050$_5$	0,00103	+3,0

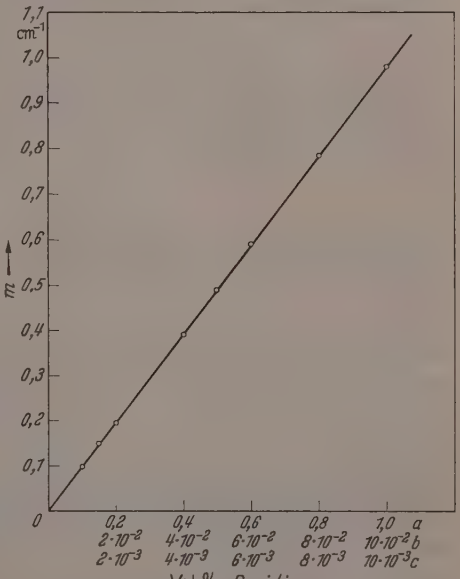


Abb. 10. Eichgerade für die Pyridinbestimmung in Alkohol

Den Verlauf der nach diesen Vorschriften aufgenommenen Eichgeraden zeigt Abb. 10. Die Tabelle gibt eine Zusammenstellung der

Ergebnisse einiger Pyridinbestimmungen in Alkohol in den 3 Konzentrationsbereichen wieder.

Bei Messung mit einer 20 cm-Küvette (Leifo E von Leitz, Wetzlar) kann nach der Vorschrift c noch 0,0001 Vol-% quantitativ mit der sich aus der Tabelle ergebenden Fehlerbreite bestimmt werden, da sich bei dieser Konzentration noch eine Extinktion von fast 0,1 ergibt. Ein sicherer qualitativer Nachweis des Pyridins ist noch bei Konzentrationen möglich, die um eine Zehnerpotenz kleiner sind.

Vollständig vergällter Alkohol enthält außer Pyridin auch noch Holzgeist, dessen Hauptbestandteile Methanol, Aceton und Methylacetat sind. Wir haben daher eine zusätzliche Untersuchung darüber angestellt, ob diese Substanzen einen Einfluß auf die Pyridinbestimmung haben. Es zeigte sich, daß Gehalte an diesen Vergällungsmitteln bis zum fünffachen der üblicherweise vorkommenden Werte (für noch höhere Gehalte haben wir keine Untersuchungen angestellt) in keiner Weise die Pyridinbestimmung stören. Nach der gleichen Methode konnte ohne jede Störung Pyridin auch in reinem Methanol bestimmt werden.

So erweist sich die Bestimmungsmethode als allgemein geeignet zur Bestimmung kleiner und kleinster Pyridinmengen in vergälltem Alkohol.

Zusammenfassung

Es wird eine photometrische Methode zur Bestimmung von Pyridin in vollständig vergälltem Alkohol bis herunter zu Konzentrationen von 0,0001 Vol-% beschrieben.

Summary

A photometric method is described for the determination of pyridine in concentrations as low as 0,0001 Vol-% in completely denaturated alcohol.

Für die Durchführung dieser Arbeit wurden dankenswerterweise Forschungsmittel aus dem ERP-Sondervermögen bereitgestellt.

Dem Verbande der chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die diese Arbeit unterstützt haben, danken wir bestens.

Literatur

[1] Asmus, E.: diese Z. **178**, 104 (1960/61). — [2] Asmus, E., u. H. Garschagen: diese Z. **139**, 81 (1953). — [3] Castiglioni, A.: diese Z. **156**, 426 (1957). — [4] Nielsch, W., u. L. Giefer: diese Z. **171**, 401 (1959/60). — [5] Pěknice, J. R.: Československ. Farmac. **2**, 354 (1953). — [6] Schwarzenbach, G., K. Lutz u. E. Felder: Helv. chim. Acta **27**, 576 (1944).

Prof. Dr. E. Asmus,
Lehrgebiet Analytische Chemie, Techn. Universität Berlin, Berlin-Charlottenburg 2, Hardenbergstr. 34

Lehrstuhl für Chemie der Montanhochschule in Ostrava (ČSSR)

Bestimmung des Aschengehaltes der Kohle und des Metallgehaltes der Eisenerze durch Beta-Rückstrahlung

Von

R. Jirkovský

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 19. Mai 1961)

Beim Durchgang durch Materie wird die Beta-Strahlung teils absorbiert, teils zerstreut. Die Beta-Rückstrahlung ist eine genau definierte Erscheinung, für die bestimmte empirische Abhängigkeiten gelten. Man kann die Rückstrahlung deshalb zu verschiedenen Messungen verwenden. Dabei wird die Beta-Rückstrahlung des geprüften Materials durch den Rückstrahlkoeffizienten R ausgedrückt, der angibt, welcher Anteil der ausgestrahlten Intensität rückgestrahlt wird. Die Hauptbedingung, die beim Messen einzuhalten ist, besteht darin, daß eine gesättigte Materialschicht von der Dicke d_{ges} vorliegt. Die Rückstrahlintensität nimmt dann einen konstanten Wert an und es gilt die folgende Beziehung:

$$d_{ges} = \frac{\sqrt{E^2_{max}}}{10\varrho} \text{ cm.}$$

Darin bedeuten E_{max} die Maximalenergie der Beta-Strahlung in MeV, und ϱ die Dichte des Probestückes in g/cm³.

Bei festen Stoffen beträgt d_{ges} einige Millimeter, bei flüssigen Stoffen einige Zentimeter.

In der letzten Zeit hat man die Beta-Strahlungsmethode für sehr verschiedene Zwecke benutzt, so für die Bestimmung der Dicke von Metallüberzügen[23], für den qualitativen Nachweis verschiedener chemischer Elemente[22], zur Analyse von Lösungen[21,27], zur Analyse von binären Legierungen (Tantal-Niob[7], Chrom-Niob[3], Titan-Wolfram, Titan-Niob, Kupfer-Silber, Aluminium-Kupfer[4]), zur Analyse der ternären Legierung Eisen-Molybdän-Wolfram (durch Messung mit 2 verschieden dicken Filtern[19]), zur Bleibestimmung im Bleiglas[8], zur Bestimmung von Wolfram in Eisen[3], zur Bestimmung von Niob in Chromstahl[4], zur Analyse von Titan- und Wolframcarbiden[5], zur Bestimmung der in die Oberflächenschicht von Aluminium diffundierten Kupfermenge[20], zur Erforschung von antiken Bleiglasuren, Porzellanerzeugnissen, Bronzespiegeln und manchen Pigmenten[1,26], zur Bestimmung von

Chrom in Lederbeizstoffen[2], zur Bestimmung von Blei, Silber und Vanadium in Wasser[18], zur Bestimmung schwerer Elemente in flüssigen und festen pharmazeutischen Erzeugnissen[25], zur Feststellung anorganischer Verfälschungen in der Paprika[11] sowie anorganischer Verunreinigungen in organischen Lösungsmitteln[11], schließlich zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in Kohlenhydraten[10].

Im folgenden sollen als weitere Anwendungsmöglichkeiten der Beta-Rückstrahlungsmethode die quantitative Bestimmung des Aschegehaltes

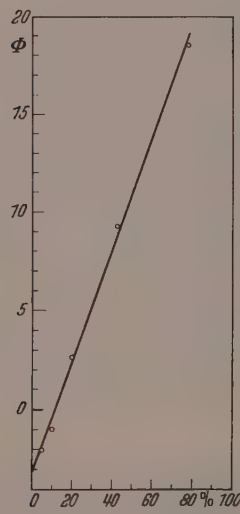


Abb. 1. Diagramm der Beta-Rückstrahlung von künstlichen Gestein-Briketts

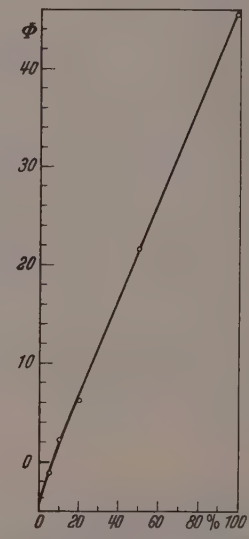


Abb. 2. Diagramm der Beta-Rückstrahlung von künstlichen Pyrit-Briketts

der Kohle und die Bestimmung des Metallgehaltes von Eisenerzen beschrieben werden. Ein vorläufiger Bericht darüber ist bereits veröffentlicht worden[16].

Der Aschengehalt der Kohle kann nach Untersuchungen verschiedener Autoren[6,14,17,24] auch durch Messung der Absorption der Gamma- oder Röntgenstrahlung festgestellt werden. Diese Methode ist aber sehr zeitraubend, weil sie ein genaues Wägen des Probestückes und die genaue Einhaltung der gleichen Schichtdicke erfordert.

Bei Anwendung von Beta-Strahlung mit einer geringeren Energie als 0,1 MeV und einer gesättigten Schicht, hängt der Rückstrahlungsgrad von der Ordnungszahl der im Probestück enthaltenen Elemente ab. Da den wesentlichen Bestandteil der Kohle chemische Elemente mit kleinen Ordnungszahlen (H, C, O, N) bilden, die Asche aber aus Elementen mittlerer

Ordnungszahlen (Mg, Ca, Al, Si, S, Fe) besteht, wird die Beta-Strahlung um so mehr rückgestrahlt je größer der Aschengehalt der Kohle ist.

Der im hiesigen Institut zur Durchführung der Bestimmung entwickelte Apparat besteht aus einer Ionisierungskammer mit einer in Polystyrolisolation eingesetzten Flügelelektrode. Im Deckel der Kammer befindet sich ein kegelförmiges Aluminiumfilter, an dessen Boden in einem Bleitiegel ein Beta-Strahler ($^{90}Sr—^{90}Y$) angebracht ist.

Die Probestücke werden über dem Mittelpunkt des Strahlers in Plexiglasschüsseln auf einer beweglichen Plexiglasscheibe gehalten. Das Kohle- oder Erzprobestück muß bei 105°C getrocknet werden, seine Schicht muß wenigstens 0,5 cm hoch sein. Die vom Probestück zurückgeworfenen Strahlen gehen durch das Filter und ionisieren die Luft in der Ionisationskammer. Der entstandene Ionisationsstrom wird durch einen besonderen Verstärker verstärkt, der auf Grund einer Doppeltriode 2E 2P konstruiert und für die Skala eines empfindlichen Galvanometers berechnet ist.

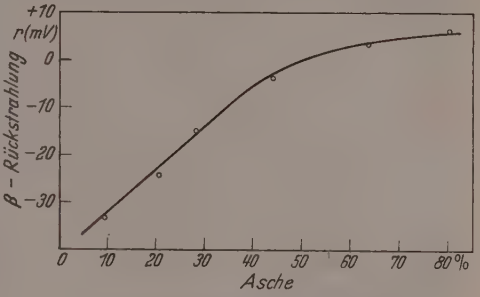


Abb. 3. Eichkurve für die Kohle des Beckens von Ostrava-Karviná

Die Methode wurde zuerst an künstlichen Briketts geprüft, die Gestein (0,5; 10, 20, 43 und 79%) oder Pyrit (0, 5, 10, 20, 50 und 100%) beigemengt enthielten. Versuchsergebnisse sind in den Abb. 1 und 2 wiedergegeben. Abb. 3 enthält eine Eichkurve für die Aschenbestimmung in der Kohle des Kohlenbeckens von Ostrava-Karviná aus der Kokerei Vítězný Únor. Als Vergleichsstandard diente feinkörniges SiO_2. Man erkennt, daß bis zu einem Aschengehalt von etwa 40% eine geradlinige Abhängigkeit der Aschenmenge von der absorbierten Beta-Strahlung besteht[9,12,13,15].

Die beschriebene Methode kann also vorteilhaft zur schnellen Bestimmung des Aschengehalts von Kohle (unter Umständen Koks) angewendet werden. Es soll aber ausdrücklich bemerkt werden, daß für jede Kohlensorte (jedes Kohlenflöz oder jede Grube) eine eigene Eichkurve aufgestellt werden muß.

Auf die gleiche Weise kann der Metallgehalt von Eisenerzen bestimmt werden. Da die Ordnungszahlen von Fe und Mn sich nur wenig voneinander unterscheiden, bestimmt man durch Beta-Rückstrahlung ihre Summe im Erz. Als Vergleichsstandard habe ich Armcoeisen benutzt, es kann aber auch reines Fe_2O_3 verwendet werden.

Auch bei den Erzen besteht eine direkte Abhängigkeit der Beta-Strahlung vom Metallgehalt.

Da bei den in Rede stehenden Analysen das Probestück nicht gewogen, sondern nur zerkleinert in die Schüssel geschüttet und gleich gemessen wird, dauert die ganze Analyse einschließlich der Kontrollmessung nur 3—5 min.

Die Genauigkeit beträgt etwa 0,5—0,2%.

Zusammenfassung

Für die Bestimmung des Aschengehaltes der Kohle und des Metallgehaltes der Eisenerze durch Beta-Rückstrahlung entwickelte der Verfasser einen aus einem Beta-Strahler $^{90}Sr—^{90}Y$ und einer Ionisierungskammer bestehenden Apparat. Die geradlinige Abhängigkeit des Aschengehaltes von der Größe der Beta-Rückstrahlung wurde zuerst an künstlichen Briketts geprüft, die Gestein oder Pyrit beigemengt enthielten. Die staubfeine oder feinkörnige Kohlenprobe wird in eine mit einem Plexiglasboden versehene Schüssel geschüttet, und aus dem Rückstrahlungskoeffizienten kann man auf der Skala oder der Eichkurve unmittelbar den Wert des Aschengehaltes feststellen.

Auf die gleiche Weise kann der Eisen- und Mangangehalt von Erzen bestimmt werden.

Die Bestimmungsgenauigkeit beim Aufstellen der Eichkurve mit Standards der Kohle oder des Erzes derselben Herkunft beträgt 0,4—1%.

Summary

An apparatus was constructed by the author for the determination of the ash contents in coal and of the metal contents in iron ores through beta-reflection. It is equipped with a radiator $^{90}Sr—^{90}Y$ and an ionization chamber. The linear dependence of the ash contents on the magnitude of beta-reflection was tested with artificial briquets, which contained rock and pyrit as an admixture. The sample of dust coal or slightly granular coal is brought into the pan with the „plexiglass" bottom and out of the reflection value the ash contents can directly be read on the scale or by the calibration curve.

In the same way the iron and manganese contents in ores can be determined. The accuracy of the determination in the construction of the calibration curve by means of standards of coal or ores of the same origin amounts to 0,4—1%.

Die vorliegende Arbeit habe ich in der physikalischen Abteilung des Stahlinstitutes in Moskau bei Prof. Dr. A. A. Žuchovickij durchgeführt.

Am Lehrstuhl für Chemie der Bergakademie in Ostrava wird an der Automatisierung der Methode zur Feststellung des Aschengehaltes von Kohle und Koks, sowie des Metallgehalts der Erze für eine Schnellkontrolle der Einsatzmaterialien für Hochöfen gearbeitet.

Literatur

[1] Asahina, T., F. Yamasaki u. K. Yamasaki: Radioisotopes in Scientific Research, Vol. II., Research with Radioisotopes in Chemistry and Geology. S. 528, London, New York, Paris, Los Angeles 1958; siehe auch Nucleonics 8, 101 (1957). — [2] Blažej, A., J. Tölgyessi u. M. Uher: Kožařství **10**, 200 (1960). — [3] Bogdanov, N. A., u. V. F. Funke: Zavodskaja Laborat. **21**, 181 (1955). — [4] Bogdanov, N. A., V. L. Rejtblat, V. T. Funke u. A. A. Žuchovickij: Berichte über die Verwendung von radioaktiven Isotopen in der Metallurgie, Metalurgizdat 1955, S. 283. — [5] Bokštejn, B. S., u. G. J. Černyševa: Phys.-chem. Lehrstuhl, Stahlinst. Moskau, Lab.-Arbeiten, Ber. 1959. — [6] Dijkstra, H., u. B. S. Siewerda: 3. Internat. Kohletagung, Bruxelles-Liège 1958. — [7] Gajdadymov, V. B., u. L. I. Ilina: Arbeitsber. der Kommission f. analyt. Chemie, Bd. IX (XII); Ber. Akad. Wiss. UdSSR, Moskau, S. 240 (1958). — [8] Gajdadymov, V. B., u. L. J. Ilina: Zavodskaja Laborat. **24**, 431 (1958). — [9] Gorbatjuk, N. V., G. Z. Boruchovič, V. V. Parchomenko u. A. V. Čašinov: Zavodskaja Laborat. **26**, 1094 (1960). — [10] Gray, P. R., D. H. Clarey u. W. H. Beamer: Analyt. Chemistry **31**, 2065 (1959); vgl. diese Z. **176**, 136 (1960). — [11] Holló, J., J. Szejtli u. A. Vértes: Magyar Kémiai Folyóirat **66**, 9 (1960). — [12] Jirkovský, R.: Bericht über die Gesamtstaatliche Tagung der Chemie-Gesellschaft in Ostrava, Juli 1961, S. 24. — [13] Jirkovský, R.: Bericht über die Gesamtstaatliche Tagung über die Verwendung von Radioisotopen, November 1960, VÚHŽ Praha 1961. — [14] Jirkovský, R.: Jaderná Energie **VI**, 63 (1960). — [15] Jirkovský, R.: Jaderná Energie **VI**, 415 (1960). — [16] Jirkovský, R.: Zavodskaja Laborat. **25**, 832 (1960). — [17] Jurovskij, A. Z., u. V. D. Goroško: Akad. Wiss. UdSSR, Abt. techn. Wiss. 1958; Internationale Tagung f. Radioisotopen, Liège 1958. — [18] Kohl, J.: Chem. Engng. Progr. **48**, 611 (1952). — [19] Krjukov, S. N., B. S. Bokštejn, T. I. Degalceva u. A. A. Žuchovickij: Zavodskaja Laborat. **24**, 1305 (1958); vgl. diese Z. **169**, 37 (1959). — [20] Matoušek, S.: Hutnické Listy **13**, 531 (1958). — [21] Müller, R. H.: Analyt. Chemistry **29**, 969 (1957); vgl. diese Z. **160**, 370 (1958). — [22] Müller, R. H.: Physic. Rev. **93**, 891 (1951). — Analyt. Chemistry **26**, 43 A (1954). — [23] Sanina, T. A.: Zavodskaja Laborat. Nr. 3 (1954). — [24] Smirnov, V. F.: Ugol **2**, 3 (1956). — [25] Tölgyessy, J., u. M. Šaršunova: II. Gesamtstaatliche Tagung für Arzneimittelkontrolle, Bratislava, Oktober 1960. — [26] Yamasaki, K., K. Saito u. F. Yamasaki: Sci. Paper Jap. Antiques and Craft **13**, 34 (1955). — [27] Zumwald, L. R.: Nucleonics **12**, 558 (1954).

Prof. Dr. Rudolf Jirkovský, Chemieabteilung der Montanhochschule Ostrava I., Molotovova 31 (ČSSR)

From the Radioisotope Centre Dokki, Cairo, U.A.R.

Paper Chromatography of Unsaturated Fatty Acids in Linseed Oil Using ^{131}I

By

M. F. Abdel-Wahab and Saad A. El-Kinawi

With 4 Figures in the Text

(Received April 25, 1961)

The use of paper chromatography in the chemistry of lipides proved to be of great help for their detection as well as for their estimation[11,12]. In the microanalytical technique, paper chromatography has recently become available to the lipide field. Various application of paper chromatography to fatty substances were shown by several authors. For the separation of longchain fatty acids, the reversed-phase paper chromatography method, proved to be satisfactory[3]. Boldingh[4] separated fatty acid esters on rubber-treated paper. Kaufmann[9] and Wegmann et al.[13] separated the higher fatty acids on filter paper previously impregnated with hydrocarbon, e.g., mepasine or silicone.

Detection of the oil-spot on the chromatogram was usually carried out by means of indicators which detect, not only one type of chemical compounds, e.g., fatty acids, but should detect also esters, glycerides, lipoids and other forms of lipides[9]. This behaviour implies that indicators respond directly to the constituents of a mixture rather than to derivatives formed chemically before or after chromatography. Different types of indicators and solvents for developing, have been used by Schlenk et al.[10]. To increase the sensitivity and separability of the quantitative estimation of fatty acids, Inouye[6] prepared mercuric acetate addition compounds of the methyl esters of unsaturated acids before developing the colour reaction.

Rough visual estimations of small amounts of fatty acids separated on the chromatogram have also been carried out by some indicators[5].

Kaufmann[7] has radiometrically estimated oleic acid by formation of its soap with ^{60}Co on paper support. Campbell[5] estimated fatty acids on the chromatograms by formation of insoluble soaps with various cations labelled with radioisotopes. The cations used were ^{90}Sr, ^{95}Zr, ^{144}Ce and ^{204}Tl. Determination of the degree of unsaturation of components of resolved fatty acids mixtures was carried out by the interaction of ^{131}I with these acids.

The present work was devoted to estimate the naturally occuring unsaturated fatty acids of linseed oil, in the presence of each other, by a direct radiometric method. It covers both total and differential estimations of the unsaturated fatty acids of three varieties of linseed, viz. Baladi, Indian and Guiza IV.

Experimental

Spectrophotometric Analysis of the Oil. About 0.05 g of fresh oil was refluxed in 8.6 g caustic-glycerol at 180° C for 20 min. The solution was allowed to cool at room temperature and completed to 100 ml with spectroscopic methanol. Dilution was made from this stock solution according to the (A.O.C.S.) method[2], also density measurements and calculation of the specific extinction coefficient (K'_2 and K'_3) at 233 and 268 nm were carried out following the same route. Each sample, subjected to radiometric analysis, was analysed by the standared spectrophotometric method being recorded in Table 1 and 2.

Preparation of the Fatty Acids for Chromatography. Linseed was ground thoroughly in a mortar and the oil was extracted by hexane at room temperature. The solvent was evaporated at room temperature under vacuum and 5 g of the oil were saponified with 30% alcoholic KOH solution (20 ml). Saponification was completed by allowing the mixture to stay over-night in hot oven at 70° C. At the end of the experiment the soap was dissolved in sufficient water (about 200 ml) and the nonsaponifiable matters were removed with ether. The aqueous solution was washed thrice with ether to remove any part of the nonsaponifiable matters that escaped extraction, the soap solution then acidified with few drops of N hydrochloric acid. The liberated fatty acids were extracted by ether and lyophilized under nitrogen atmosphere and stored in the ice-chest in a desiccator saturated with nitrogen. The reason for such precautions was to prevent splitting of the unsaturated fatty acids into small fragments.

Chromatography of the Fatty Acids. Whatman No. 1 filter paper was cut out into strips (2×30 cm) along the fibres and impregnated in 5% silicone solution in ether. The dry strips were stored in a desiccator over anhydrous $CaCl_2$.

Stock solution was prepared by dissolving 1 g of the previously prepared fatty acids in 100 ml ether. Dilutions were made so that 1 μg of the fatty acids occurs in 1 μl. Spotting was applied on the impregnated filter paper. The concentration of the oil in the spots ranged from 10 to 500 μg. The chromatogram was allowed to run in acetic acid/H_2O according to SCHLENK[10]. Ascending of the solvent continued for 16 hours. The dried chromatogram was iodinated in the iodinating mixture previously used[1], the concentration of radioiodine in the iodinating mixture was either 0.05 μc/ml or 1 μc/ml.

Scanning of the Chromatogram. The iodinated chromatogram was left to dry in hot air for half an hour. By such treatment excess of radioactive iodine vaporised from the strip, washing out the excess iodine was not necessary. The dried chromatogram was scanned by an automatic chromatogram scanner, type Frieseke and Hoepfner G.m.b.H. FH 452, attached to Pc 120 strip-chart recorder. The scanning was repeated for each chromatogram. In these investigations the experiment was repeated for ten times and satisfactory concordant results were obtained.

Results

Table 1 shows the spectrophotometric analyses of the three varieties of linseed oil, each analysis is an average of more than three experiments. Density was measured by means of a Zeiss

spectrophotometer Type PMQ II. Calculations necessary to obtain K'_2 and K'_3 were done according to the A.O.C.S.

Table 2 shows the contents of the unsaturated fatty acids in linseed oil. Results are the mean of the experiments registered in Table 1 by further application of the equations of the A.O.C.S. tentative method[2].

Table 3 shows the estimation of unsaturated fatty acids by the radiometric method in the three varieties of linseed oil. The results are obtained by applying the curve in Fig. 3 which was considered as standard curve.

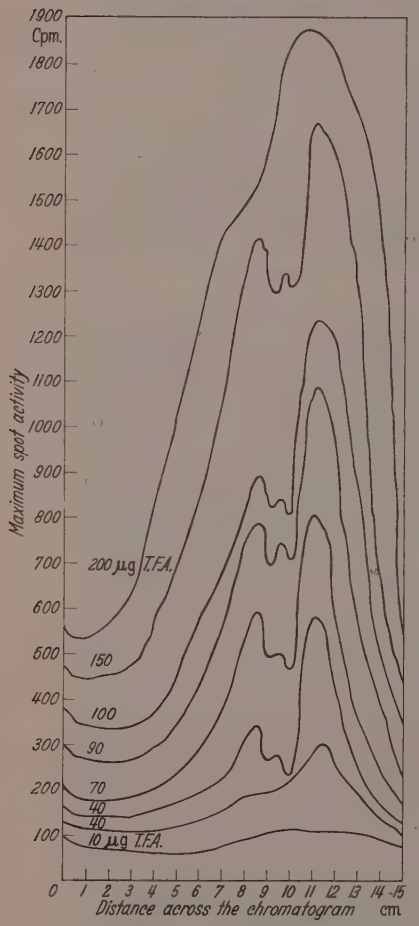


Fig. 1

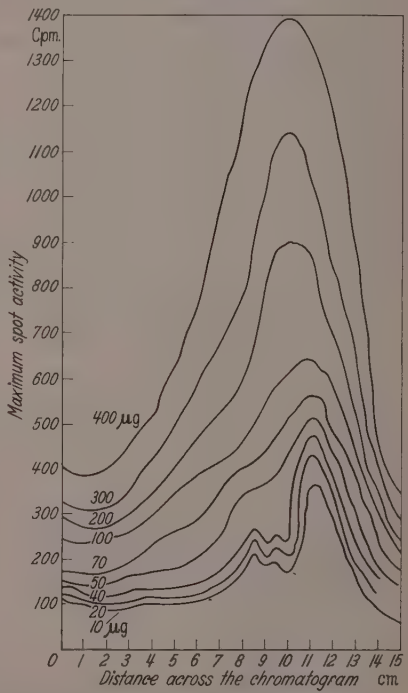


Fig. 2

Fig. 1. *Scanning of radioactivity on the chromatograms.* Iodinating mixture contains 0.05 µc/ml ^{131}I. Concentration of the total unsaturated fatty acids calculated on the basis of the spectrophotometric measurements as 88.72% of the oil in average

Fig. 2. *Scanning of radioactivity on the chromatograms.* Iodinating mixture contains 1 µc/ml ^{131}I. Concentration of the total unsaturated fatty acids calculated on the basis of the spectrophotometric measurements as 88.72% of the oils

Table 1

Variety of oil	Weight of oil	Concentration per litre (c)	Density at 233 nm (D)	Sp. ext. coef. K'_2	Density at 268 nm	Sp. ext. coef. K'_3
Guiza IV	0.0440	0.0176	0.730	41.470	0.4200	23.81
Indian	0.0542	0.0217	0.950	43.700	0.5530	25.48
Baladi	0.0475	0.0190	0.760	40.000	0.4275	22.50

Table 2

Variety of oil	Oleic acid %	Linoleic acid %	Linolenic acid %	Total U.F.A. %
Guiza IV	28.360	13.513	47.143	89.016
Indian	25.090	13.725	50.450	89.265
Baladi	27.730	13.650	44.550	85.930

Table 3

Variety of oil	Oleic acid %	Linoleic acid %	Linolenic acid %	Total U.F.A. %
Guiza IV	28.650	13.666	46.945	89.261
Indian	25.700	13.700	50.000	89.400
Baladi	27.500	13.300	45.100	85.900

Table 4 shows the R_f values obtained from Fig. 1 and 2 as compared with those found in the literature [10] and obtained by indicators.

Table 4

Unsaturated fatty acid	R_f by scanning	R_f by indicator from the literature
Oleic acid	0.556	0.540
Linoleic acid	0.633	0.661
Linolenic acid	0.733	0.732

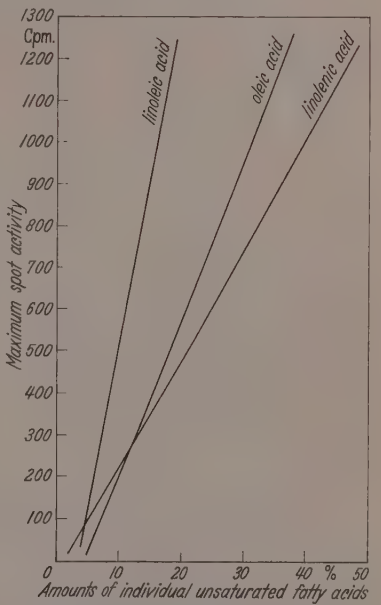


Fig. 3. *Differential estimation curves of unsaturated fatty acids of Guiza linseed oil.* Maximal activity obtained from Fig. 1 was plotted against the percentage of unsaturated fatty acids calculated from the specific extinction coefficient measurements by means of the spectrophotometric measurements as shown in Table 1

Discussion

In a previous work carried out in these laboratories, the iodine number was determined by direct iodination of the linseed oil on a filter paper[1]. Such a value is a measure of the degree of unsaturation due to the double bonds present in the unsaturated fatty acids. If unsaturated fatty acids are separated from the oil, radiometric estimation will be possible, owing to the fact that these acids react quantitatively with radio-iodine.

Previous radiometric assays of fatty acids were based on the formation of insoluble radioactive soap, even such estimations require the application of pure acids. Campbell[5] tried to estimate some of these acids in the pure state by treating the chromatogram with an iodinating mixture containing 1 μc ^{131}I per ml of the mixture. He proved that the total activity of the spot is quantitatively proportional to the amount of the fatty acids present in the spot. We have carried out here the estimation of three fatty acids, naturally occuring in linseed oil, in the presence of each other.

The choice of such hard oil is based on two factors; first, this oil is rich in unsaturated fatty acids (85—90%), second, the spectrophotometric method used for the estimation of these acids fails to give reproducible results for hard oils such as linseed oil. The spectrophotometric method requires the isolation of the fatty acids which decompose easily after separation, due to this fact the separated acids should be subjected to conjugation-rearrangement by means of glycerol-KOH or glycol-KOH solution at a temperature of 180° C.

Such conjugation can be easily achieved by irradiation of the oil in alkaline medium using a gamma source at a high dose rate. The process goes very smooth and at room temperature and is carried out even by neutron activation. A trial is made to substitute the thermal process needed for conjugation by the easy radioactive technique we are now doing, (unpublished work).

The spectrophotometric method is used side by side in the analysis carried out in this work for comparison (Tables 1 and 2). However, such technique which is still used in most laboratories is tedious, time consuming and requires lot of calculations for the determination of the specific extinction coefficient at different wave lengthes K'_2 and K'_3. Such method is only applicable when very dilute solutions are used for density measurements.

The method we use depends on the chromatography of the freshly prepared fatty acids on the impregnated filter paper. The dried chromatogram is iodinated in either of the two iodinating mixtures described in the method. The chromatogram is subjected to dryness by hot air where by excess of radioiodine is removed. Scanning is carried out by an autoscanner mentioned in the experimental.

The relationship between the radioactivity and the concentration of the total fatty acids is represented in Fig. 2. In both curves the maxima of the radioactivity denote the R_f values of the three fatty acids present in the spot (compare Table 4).

Fig. 1 demonstrates three peaks when the concentration of the acids ranges from 50—150 μg, while higher or lower concentration shows only one peak, the two other peaks corresponding to oleic and linoleic acids are not detected. When another iodinating mixture is used with higher

^{131}I content, the curves show an increase in the sensitivity of the method only at lower concentration, from 40 μg down to 10 μg of the fatty acids per spot (see Fig. 2). Still higher concentration than 150 μg, gives only one peak at the position of linolenic acid. A conclusion is drawn forward, that for determination of the R_f values, the method is valid for concentration between 10 and 150 μg of total fatty acids.

The maximal spot activity when drawn against the concentration of the individual unsaturated fatty acids (oleic, linoleic, and linolenic) gives a linear relationship and is well represented in Fig. 3. Such relationship is recorded by CAMPBELL[5] between integrated spot activity and spot content, in chromatograms of pure oleic acid and pure linoleic acid. Thus using iodinating mixture of specific acitivity (0.05 μg/ml) the method is recommended for estimating the three unsaturated fatty acids in presence of each other in the range of 50—150 μg.

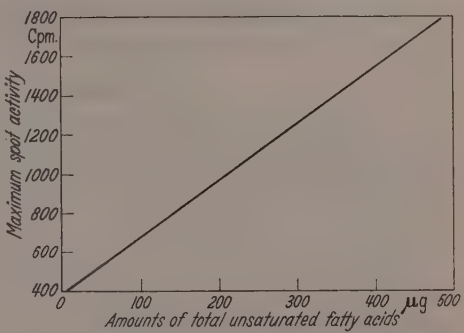
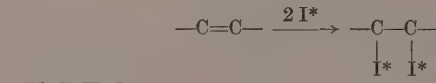


Fig. 4. *Total unsaturated fatty acid against the maximal activity obtained from Fig. 2.* Total unsaturated fatty acid calculated as 88.72% of the oil

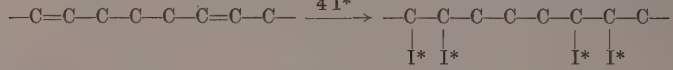
Determination of these acids is easily achieved by measuring the maximal spot activity, of the corresponding acid (see Table 3). Fig. 4 shows the relationship between maximal spot activity and the total content of the fatty acids in the spot. The iodinating mixture used has a specific activity of 1 μc per ml. The maxime obtained in Fig. 2 are used for drawing the line in Fig. 4 and show a linear function between the maximal spot activity and the amount of total unsaturated fatty acids ranging from 50—500 μg. These results are compared with those previously[1] obtained for the determination of the iodine number with the difference that the results recorded here are taken after the chromatogram is finished, while in case of iodine number, radioactivity is measured directly, on the filter paper without running the solution past the chromatogram.

From the foregoing discussion one can take two to three readings for each chromatogram and record the maximal spot activity, instead of taking the integra of the whole radioactivity below the peak. The method is valid in concentrations between 10 and 500 μg of the total unsaturated fatty acids. The interaction of the radioactive iodine with the three fatty acids goes in the following manner:

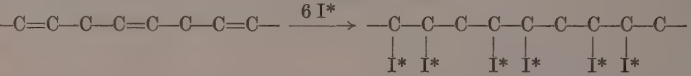
Oleic acid. $C_{18}H_{34}O_2$



Linoleic acid. $C_{18}H_{32}O_2$



Linolenic acid. $C_{18}H_{30}O_2$



The occurence of arachidonic acid in linseed oil is not definite. Also radioscanning revealed the absence of this acid.

Summary

1. The estimation of unsaturated fatty acids of three varieties of linseed oil is carried out by the paper chromatography technique using ^{131}I for saturating the acids.

2. The relationship between the total and individual unsaturated fatty acids content on one side, and the maximal spot activity on the other side, is linear and can be used as standard reference line.

3. Determination of the R_f values of the three occuring unsaturated fatty acids, depends mainly on the change of the specific activity of the iodinating mixture.

Zusammenfassung

1. Die Bestimmung der ungesättigten Fettsäuren in drei verschiedenen Leinölsorten erfolgt papierchromatographisch unter Verwendung von ^{131}J-haltiger Jodierungslösung.

2. Zwischen dem Gehalt an ungesättigten Fettsäuren und der maximalen Aktivität der Flecken herrscht eine lineare Beziehung, die zur Aufstellung von Eichkurven benutzt werden kann.

3. Die Bestimmung der R_f-Werte der drei in Frage kommenden ungesättigten Fettsäuren ist hauptsächlich abhängig von der spezifischen Aktivität der Jodierungslösung.

References

[1] Abdel-Wahab, M. F., and S. A. El-Kinawi: Z. analyt. Chem. **180**, 420 (1961). — [2] Amer. Oil Chemists' Soc., A.O.C.S. Tentative Methods, 2nd edit., Chicago 1950, Cd 7—48. — [3] Baker, R. G.: Biochemic. J. **54**, XXXIX (1953); cf. Z. analyt. Chem. **143**, 236 (1954). — [4] Boldingh, J.: Eperientia (Basel) **4**, 270 (1948). — [5] Budzyński, A. Z., Z. J. Zubrzycki and I. G. Campbell: Proceedings of the Second International Conference, Geneva **24**, 274 (1958). — [6] Inouye, Y., M. Noda and O. Hirayama: J. Amer. Oil Chemists' Soc. **32**, 132 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **152**, 374 (1956). — [7] Kaufmann, H. P., and J. Budwig: Fette,

Seifen, Anstrichmittel **53**, 69 (1951); cf. Z. analyt. Chem. **135**, 284 (1952). — [8] Kaufmann, H. P., and W. H. Nitsch: Fette, Seifen, Anstrichmittel **56**, 154 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **146**, 115 (1955). — [9] Mangold, H. K., B. G. Lamp and H. Schlenk: J. Amer. chem. Soc. **77**, 6070 (1955). — [10] Schlenk, H., J. L. Gellerman, J. A. Tillotson and H. K. Mangold: J. Amer. Oil Chemists' Soc. **34**, 377 (1957); cf. Z. analyt. Chem. **162**, 314 (1958). — [11] Seher, A.: Fette, Seifen, Anstrichmittel **58**, 498 (1956); cf. Z. analyt. Chem. **159**, 233 (1957/58). — [12] Wagner, H., L. Abisch and K. Bernhard: Helv. chim. Acta **38**, 1536 (1955). — [13] Wegmann, R., P. F. Ceccaldi and J. Biez: Fette, Seifen, Anstrichmittel **56**, 159 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **146**, 116 (1955).

Dr. M. F. Abdel-Wahab, Radioisotope Centre A. E. E. Dokki, Cairo, U.A.R.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

II. Analyse anorganischer Stoffe

Zur gravimetrischen Bestimmung von Kupfer eignet sich nach Angaben von J. S. Dave und A. R. Patel[1] das aus Hydroxylaminhydrochlorid und Respropiophenon erhaltene *Respropiophenonoxim* (F = 189°C) ebenso wie das bereits beschriebene *Resacetophenonoxim*[2]. Die mit 2 n Natronlauge neutralisierte und mit 2 n Essigsäure angesäuerte Probe wird tropfenweise mit einem Überschuß 1%iger Reagenslösung gefällt, aufgekocht und auf einen Glassintertiegel filtriert. Der Niederschlag wird mit heißem essigsäurehaltigem Wasser bis zum Verschwinden der Färbung mit Eisen(III)-chloridlösung gewaschen und bei 110—120°C getrocknet. Die Verbindung hat die Formel $Cu(C_9H_{10}O_3N)_2$; Cu = 15,008%.

[1] Current Sci. **29**, 472 (1960). Chem. Dep. Fac. Sci. Univ. Baroda (Indien). — [2] Raju u. K. Neelakantam: Current Sci. **19**, 383 (1950). — Bhatki, K. S., u. M. B. Kabadi: J. Univ. Bom. **24**, 51 (1955). L. J. Ottendorfer

Gold. *Einen Tüpfelnachweis von Gold* gründet I. Kraljić[1] darauf, daß Hexacyanoferrat(II) und Nitrosobenzol in Gegenwart von Gold und einigen anderen Metallen[2] (Hg, Ag) miteinander unter Bildung eines violetten Pentacyanidkomplexes reagieren: $[Fe(CN)_6]^{4-} + NO \cdot C_6H_5 \rightarrow [Fe(CN)_5 \cdot NO \cdot C_6H_5]^{3-} + CN^-$. In 1 Tr. Lösung können noch 0,05 μg Au nachgewiesen werden (Grenzkonzentration 1:1000000). Die Störungen durch Hg und Ag können durch Zugabe von Kaliumjodid ausgeschaltet werden; nicht zu große Überschüsse an Fe^{3+}, Cu^{2+}, UO_2^{2+} können unschädlich gemacht werden, indem man die farbigen Cyanoferrate der Metalle durch Zugabe von Alkalilauge zersetzt. $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} und CN^- vermindern die Empfindlichkeit des Goldnachweises. — *Ausführung.* Man bringt in die Vertiefung einer Tüpfelplatte 1 Tr. frisch hergestellter 0,5%iger $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3\,H_2O$-Lösung, 1 Tr. einer 4:1-Mischung von gesätt. wäßriger $C_6H_7 \cdot NO$-Lösung und 1 m Acetatpuffer p_H 5,0 sowie 1 Tr. der zu prüfenden Lösung. Ein Leerversuch mit dest. Wasser wird parallel ausgeführt. In Anwesenheit von Gold färbt sich die Lösung nach kurzem Stehen oder beim Erwärmen auf 30—40°C rosa bis violett, während die Leerprobe farblos bleibt. Da Sonnenlicht auch Violettfärbung verursacht, ist die Reaktion im zerstreuten Tageslicht oder bei künstlicher Beleuchtung durchzuführen.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 514—517 (1960). Inst. anal. Chem., Univ. Zagreb (Jugoslav.). — [2] Siehe u. a. I. Kraljić: diese Z. **183**, 123 (1961).

A. Kurtenacker

Zur Bestimmung kleiner Mengen Gold neben Silber, Kupfer und Nickel trennt Z. Szponar[1] von den beiden letzten Metallen durch Papierelektrophorese. Die Endbestimmung erfolgt colorimetrisch auf Grund der Farbschwächung von p-Fuchsinlösung durch das Goldhalogenid. — *Ausführung.* Zur Elektrophorese dienen Streifen Whatman-Papier Nr. 1 von 28,5 cm Länge und 3 cm Breite, die mit ihren Enden in Gefäße mit 0,1 n KCl- oder 0,1 n KBr-Lösung tauchen, in die auch die Platinelektroden eingeführt werden. Bei einer Elektrophoresedauer von etwa 45 min und einem Potentialgefälle von 11,5 V/cm bewegen sich vom Auftragspunkt aus die $AuCl_4^-$-Ionen 4,8 cm, die $AuBr_4^-$-Ionen 3,4 cm gegen die Anode, die Cu^{2+}- und Ni^{2+}-Ionen 2,5—2,8 cm gegen die Kathode. Nach beendeter Trennung trocknet man die Papierstreifen bei etwa 50° C und lokalisiert auf einem von ihnen das Gold mit 0,05%iger Benzidinlösung in 10%iger Essigsäure. Wenn Kaliumbromid als Elektrolyt verwendet worden ist, kann die Entwicklung mit Benzidin unterbleiben, da der bronzefarbene Bromoauratfleck auch ohne Entwicklung gut sichtbar ist. Man schneidet den Goldfleck aus einem unbehandelten Streifen aus, eluiert ihn mit 20 ml Wasser, versetzt die Lösung mit 1 ml 0,01%iger Fuchsinlösung und mißt die Farbschwächung nach 40 min mit dem Pulfrich-Photometer in der 10 mm-Küvette und dem Filter S 50. Der Goldgehalt wird einer Eichkurve entnommen. Die Analysengenauigkeit beträgt etwa 0,3% bei einem Gehalt von etwa 120 μg Au.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 973—977 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus. fass.) Inst. f. techn. Analyse u. Warenkunde, Techn. Hochsch. Gdańsk (Polen).

A. Kurtenacker

Bei der komplexometrischen Titration von Calcium, Magnesium und Mangan können dadurch Fehler entstehen, daß die Farbe des Metallindicators am Äquivalenzpunkt durch die Stabilitätskonstanten der Komplexe, die Konzentrationen von Metall und Indicator, sowie durch geringe Reaktionsgeschwindigkeit beeinflußt wird. O. Gjems[1] entwickelt eine Formel für die benötigte Gesamtmenge an ÄDTA bei der Titration mit festgelegter Endpunktfarbe und vergleicht diese Berechnungen mit den Ergebnissen der Titration von Calcium, Magnesium und Mangan. Für diese Elemente wurden Farbstandards mit einem Indicatorverhältnis $\alpha = \frac{[I]}{C_I} = 0{,}85$ (0,97) hergestellt ($[I]$ = Konzentration an metallfreiem Indicator, C_I = Indicatorgesamtkonzentration). — *Calcium.* Es wurden 2 Farben für Murexid (violett) und Calciummurexid (rot) gewählt mit $\alpha = 0{,}97$ bzw. 0,85. Die künstlichen Standards bestehen aus 0,6 ml 0,01%iger Gentianaviolettlösung mit 0,30 bzw. 0,25 ml 0,01%iger, wäßriger Methylrotlösung, mit Schwefelsäure auf p_H 3 eingestellt. — Für *Magnesium* und *Mangan* wählte man rotes Eriochromschwarz T und blaues, metallfreies Eriochromschwarz T mit $\alpha = 0{,}8$ und 0,9. Die künstlichen Standards setzen sich aus 0,7 ml 0,01%iger Methylenblaulösung und 0,10 bzw. 0,14 ml 0,01%iger Methylrotlösung/100 ml zusammen, angesäuert auf p_H 3. — Praktische Titrationsversuche zeigen, daß die Ergebnisse für Calcium gut mit den errechneten Werten übereinstimmen, auch bei Zusatz von Hydroxylamin und Kaliumcyanid. Da der Endpunkt nicht exakt am Äquivalenzpunkt liegt, dürfte die Titration bei $\alpha > 0{,}97$ innerhalb des Titrationsfehlers stöchiometrisch sein. — Bei der Titration von Magnesium weichen die Resultate von den theoretischen Werten ab. Bei 60° C ist die Übereinstimmung besser, obwohl der Umschlag des Indicators schleppend wird. Zugabe von Kaliumcyanid und Hydroxylamin ist bei reinen Lösungen nicht notwendig, empfiehlt sich aber zur Stabilisierung des Indicators. — Nach der Titration von Mangan wurden ebenfalls Vergleiche mit den berechneten Werten angestellt. Auch hier wirkt sich eine Erhöhung der Temperatur günstig aus. Wird Mangan in Gegenwart von Calcium und Magnesium titriert, so beträgt die

Standardabweichung für den Verbrauch an ÄDTA etwa 0,2%. Die Übereinstimmung mit den theoretischen Werten ist gut. Als Extraktionsmittel ist Tetrachlorkohlenstoff Chloroform oder Isoamylalkohol vorzuziehen.

[1] Analyst **85**, 738—744 (1960). Inst. Soil Sci., Agricult. College, Vollebekk (Norwegen). ANNEMARIE HOLLSTEIN

Die gravimetrische Cadmiumbestimmung mit dem Natriumsalz des 1-Phenyltetrazolin-5-thions untersuchen C. E. MOORE und T. A. ROBINSON[1]. Die entstehende weißkristalline Verbindung hat ein Löslichkeitsprodukt von $3{,}03 \cdot 10^{-14}$ bei 25°C und enthält 24,08% Cadmium. Die Fällung von 1—40 mg Cd erfolgt einmal mit gesättigter und zum anderen mit 5%iger Reagenslösung tropfenweise in der Hitze und unter Rühren bei p_H-Werten oberhalb 5. Der Niederschlag wird mit 125 ml Wasser gewaschen und bei 110°C getrocknet. Die Ergebnisse sind gleich gut. Mangan, Erdalkalien und Alkalien stören nicht. Ein Nachteil des Reagenses ist seine geringe Spezifität. Mit Ag, Co, Hg, Ni, Pb, Zn und ebenso mit Bi, Cr, Cu, Sb und Sn entstehen ebenfalls Fällungen. Das Reagens ist offensichtlich auch zur gravimetrischen Bestimmung von Blei und Zink gleichermaßen geeignet. Seine Darstellung aus Phenylisothiocyanat und Natriumazid sowie seine Reinigung sind beschrieben.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 533—537 (1960). Loyola Univ., Chicago, Ill. (USA). E. BANKMANN

Die Bestimmung kleiner Quecksilbermengen durch Neutronenaktivierung wird von T. WESTERMARK und B. SJÖSTRAND[1] beschrieben. Das Probematerial (0,1—1 g organisches Material) wird in ein Quarzröhrchen eingeschmolzen und 2—3 Tage bei einem thermischen Fluß von $5 \cdot 10^{11}$ n · cm^{-2} · sec^{-1} bestrahlt. Nach einer Abklingzeit von 2—3 Tagen werden die Röhrchen mit den Proben vor einen NaJ(Tl)-Kristall gebracht und mit einem Einkanalspektrometer die γ-Spektren im Bereich 0—150 keV aufgenommen. Die Fläche der beiden γ-Linien des ^{197}Hg (Halbwertszeit 65 Std) bei 68 und 77 keV, die mit der verwendeten Meßanordnung nicht voneinander getrennt werden, wird planimetriert und mit dem Wert einer unter gleichen Bedingungen bestrahlten und gemessenen Standardprobe mit bekanntem Hg-Gehalt verglichen. Die untere Bestimmungsgrenze beträgt 0,03 μg Hg, die Reproduzierbarkeit im ppm-Bereich ± 5—10%. — Eingehende Versuche zeigten, daß bei Vorliegen von Hg-organischen Verbindungen schon bei Temperaturen um 50°C merkliche Hg-Verluste durch Verflüchtigung auftreten. Beim Einschmelzen der Proben in die Quarzröhrchen muß deshalb der untere Teil der Röhrchen mit Wasser gekühlt werden.

[1] Int. J. appl. Radiat. **9**, 1—15 (1960). Div. Physical Chem., Royal Inst. of Technology Stockholm (Schweden). K. H. NEEB

1—50 μg Bor können nach H. IINUMA und T. YOSHIMORI[1] mit einer coulometrischen Titrationsmethode erfaßt werden. Nach Zusatz von Mannit und Methylrot wird der Endpunkt photometrisch bestimmt. Zur Bestimmung von Bor in *Stahl* wird die Abtrennung über den Borsäuremethylester durchgeführt.

[1] Jap. Analyst **9**, 826—829 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass.ref.) Fac. Engng., Gifu Univ. (Japan). L. J. OTTENDORFER

Das Lösen von sehr reinem Aluminium in Salzsäure kann nach P. M. HOUPT und R. A. F. WINIA[1] durch Zugabe von H_2O_2 und $CuCl_2$ sehr beschleunigt werden. Versetzt man z. B. 1 g der Aluminiumprobe mit 10 ml 36%iger Salzsäure und 1—5 Tr. 10%iger Kupferchloridlösung und läßt 10 ml 30%ige Wasserstoffperoxidlösung

in kleinen Anteilen zufließen, so ist das Aluminium innerhalb 5 min gelöst. Erwärmen ist zu vermeiden. Ist die Zugabe von Kupfersalz unerwünscht, so kann eine rasche Auflösung auch durch Berühren mit einem elektropositiven Metall, wie Gold oder Platin erreicht werden, z. B. indem man in einem Platintiegel auf die Aluminiumprobe 10 ml konz. Salzsäure und einige Tropfen Perhydrol einwirken läßt.

[1] Analyst 85, 924 (1960). Hunter Douglas Holland Labor., Rotterdam (Niederlande). A. KURTENACKER

Ein verdrängungschromatographisches Verfahren zur quantitativen Analyse von Gemischen der Seltenen Erden beschreiben G. BRUNISHOLZ und J. P. QUINCHE[1]. Nach einem Überblick über Atombau, Eigenschaften und Anwendungen der Seltenen Erden werden zunächst die bisher bekannten Analysenmethoden einschließlich der Röntgenfluorescenzanalyse erwähnt. Die von den Verff. angegebene Methode bedient sich der Verdrängung von an einem Ionenaustauscher fixierten Cu^{2+}-und H^+-Ionen durch die Seltenen Erden, die als ÄDTA-Komplexe aufgegeben werden. Als Elutionsmittel dient eine mit Ammoniumformiat bzw. -acetat gepufferte Lösung von $(NH_4)_3$H-ÄDTA. Man erhält scharf begrenzte Zonen der Seltenen Erden gemäß der Stabilität ihrer ÄDTA-Verbindungen. Bei gleichmäßiger Beladungsdichte, konstantem Kolonnendurchmesser und gleichmäßiger Füllung ist die Zonenlänge proportional dem Gehalt in Atom-%. Die Trennung erfolgt in einem oben erweiterten Capillarrohr von 2 mm ⌀, das unten mit einem Frittenrohr verschlossen ist. Die Elutionslösungen werden aus 3 Vorratslösungen gemischt: Vorratslösung I: 0,4 m $(NH_4)_3$H-ÄDTA-Lösung aus 116,8 g H_4ÄDTA und Ammoniak bis p_H 7, auf 1 l verdünnt. Die „verfügbare Acidität" (die bei der Komplexbildung mit den Seltenen Erden freiwerdenden H^+-Ionen) muß durch Mischen von 20 ml 0,2 m Lanthanchloridlösung, 20 ml ÄDTA-Lösung und 60 ml Wasser und Titration mit 0,1 n Natronlauge (Tashiro-Indicator) bestimmt werden. Vorratslösung II: 1 m Ammoniumacetatlösung; Vorratslösung III: 1 m Ammoniumformiatlösung; der genaue Gehalt beider Lösungen wird durch Titration der durch Ionenaustausch freigesetzten Säure bestimmt. Die Elutionslösungen werden aus den 3 Lösungen so gemischt, daß in der Trennsäule ein p_H von 4,6 (Ceriterden) bzw. 3,0 (Yttererden) erreicht wird. Das verwendete Harz (Dowex 50WX2, 200—400 mesh) wird mit 0,5 m Diammoniumcitratlösung in die NH_4-Form übergeführt. Ein Teil wird mit 0,4 n Kupfersulfatlösung, die 1,3 n an Schwefelsäure ist, in die Cu^{2+}/H^+-Form umgewandelt und die Trennsäule damit beschickt. Zur Vorbereitung der Analysenprobe werden etwa 0,3 mg-Atome der Seltenen Erden in neutraler Lösung in einem Filterröhrchen auf Austauschharz in der NH_4-Form adsorbiert. Komplexbildende Anionen, Acetat, sowie Zn, Cd, Pb, Mn und Co müssen abwesend sein. Falls die Seltenen Erden bereits als ÄDTA-Komplexe vorliegen, werden sie auf Cu/H-Harz aufgegeben. Das beladene Harz wird auf den Kolonnenkopf aufgegeben und mit einer Geschwindigkeit von 0,04 ml/cm²/min eluiert. Nach 36—48 Std, wenn die Adsorptionszone in den Capillarteil vorgerückt ist, wird die Elutionsgeschwindigkeit weiter vermindert. Nach weiteren 24—36 Std, wenn die Zone um etwa 25 cm weitergewandert ist, wird die Elutionsgeschwindigkeit durch Vermindern der Niveaudifferenz auf wenige Zentimeter stark vermindert und die Länge der Zonen unter Bestrahlung mit der Analysenlampe gemessen. Die Messung kann am folgenden Tag wiederholt werden. Aus der Länge der einzelnen Zonen, bezogen auf die Gesamtlänge, kann die Zusammensetzung der Probe in Atom-% errechnet werden. Sind kleine Mengen eines bestimmten Elementes neben größeren Mengen anderer zu bestimmen, so wird ein Trennrohr verwendet, das aus einem langen weiten Teil und einem kürzeren Capillarteil besteht. Der Kolonnenfaktor $F = D^2/d^2$

muß bekannt sein, um die Zonenlänge im kurzen und im weiten Teil umrechnen zu können. Die Analyse erfordert etwa 10 Tage. Durch Verwendung eines auf 50—60°C temperierten Wärmekastens kann diese Zeitdauer erheblich verkürzt werden. Für weniger genaue Orientierungsanalysen können bis zu 0,15 mg-Atom in 6—9 Std (bei 50—60°C) bestimmt werden. Die Methode erlaubt die Bestimmung folgender Elemente bzw. Elementegruppen: La, Ce, Pr, Nd, Sm + Eu, Gd + Tb + Y, Dy, Ho, Er, Tm, Yb + Lu.

[1] Chimia (Aarau) **14**, 343—352 (1960). Lab. chimie minerale et analytique, Univ. Lausanne (Schweiz). L. J. Ottendorfer

Die Bestimmung von Aktinium und Radium mit der spektrographischen Kupferfunken-Methode, die von M. Fred, N.H. Nachtrieb und F. S. Tomkins[1] angegeben wurde, beschreibt F. T. Birks[2]. Das durch den Verf. für radioaktive Bedingungen entsprechend modifizierte Verfahren besteht darin, daß das Analysenmaterial im Feussner-Funken bei 0,02 μF ohne Zusatzinduktivität mit einem 30 kV-Transformator und 16 A Primärstrom angeregt und verdampft wird. Bei diesen Entladungen erscheinen, wie zu erwarten, vorzugsweise AcII und AcIII-Linien, deren Wellenlänge tabellarisch zusammen mit etwaigen Störungen durch Linien anderer Elemente angegeben werden. Mit Molybdän als Bezugselement werden folgende Analysenlinienpaare für die quantitative Bestimmung von Aktinium und Radium benutzt: Ac 3154,4/Mo 3132,6 und Ra 4825,9/Mo 3903,0. Die mit synthetisierten Standardproben aufgenommenen Eichkurven sind fast geradlinig und gut mit Meßpunkten belegt.

[1] J. opt. Soc. America **37**, 279 (1947). — [2] Spectrochim. Acta (London) **16**, 1016—1021 (1960). Atomic Energy Research Establ., Harwell (England).
J. van Calker

Über das Verhalten von Blei(II)-ionen am Kationenaustauscher Dowex 50 W-X8 berichten S. M. Khopkar und A. K. De[1]. Zur quantitativen Elution aus einer Kolonne von 1,4 × 14,5 cm genügen 200 ml 2 m Salpetersäure oder Ammoniumacetatlösung. Blei kann ferner durch selektive Elution mit 1 m Ammoniumacetatlösung von Ba, Sr und Al, sowie von Ce^{IV}, Zr^{IV}, Th^{IV}, Bi^{III} und Fe^{III} nach deren Überführung in Anionenkomplexe (Citronensäure, ÄDTA) getrennt werden.

[1] Talanta (London) **7**, 7—11 (1960). Dep. Chem. Jadavpur Univ., Calcutta 32 (Indien). L. J. Ottendorfer

Zirkonium. *Zur gravimetrischen Bestimmung von Zirkonium* empfiehlt D. E. Ryan[1] eine 4%ige Lösung von *Benzoylphenylhydroxylamin* in 95%igem Äthylalkohol. Der aus schwefelsaurer Lösung erhaltene Niederschlag kann bei 110°C getrocknet werden, während Fällungen aus salzsaurer Lösung zum Oxid verglüht werden müssen. Sn^{4+}, V^{5+}, Ce^{4+} und Ti^{4+} werden ebenfalls gefällt. In Gegenwart von 5% HCl werden folgende Ionen nicht gefällt: Cu, Al, Bi, Cd, Cr, Pb, Mg, Mn, Ni, Zn, UO_2, Th, Y, Ce^{3+}, Sm, La, Pr, Gd, Nd, Dy. Eisen(III) formt einen roten löslichen Komplex. Fluorid verhindert die Fällung. Zr läßt sich in der angegebenen Weise in Konzentrationen bis zu 1 ppm in Mengen von 0,2 mg bestimmen. Der Faktor des Niederschlages mit der Zusammensetzung $Zr(C_{13}H_{11}O_2N)_4$ ist 0,0970.

[1] Canad. J. Chem. **38**, 2488—2492 (1960). Dept. Chem. Dalhousie Univ., Halifax, Nova Scotia (Canada). L. J. Ottendorfer

Als Indicator für die komplexometrische Titration von Zirkonium ist nach S.K. Gatta[1] die *(Sulfo-4-naphthylazo)-2-dihydroxy-1,8-nitroso-2'-naphthalindisulfonsäure-3,6* gut geeignet, da die braunrote, lösliche Komplexverbindung, die mit

Zirkonium entsteht, durch ÄDTA zerstört wird. In der schwach sauren Lösung schlägt am Äquivalenzpunkt die Farbe nach Gelb um. Fe^{3+}, Th^{4+}, Ce^{4+}, Sn^{2+}, Al^{3+}, PO_4^{3-}, F^- und $C_2O_4^{2-}$ stören stark, weniger Cu^{2+}, Ag^+, Fe^{2+} und die Erdalkalien. Da die Reaktion mit Th ebenso verläuft wie mit Zr, kann die Summe dieser beiden Elemente titriert werden. — *Ausführung.* In 25 ml einer Zirkoniumnitratlösung mit etwa 5—35 mg Zr stellt man p_H 2—2,4 ein, gibt 1 ml der 0,05%igen Indicatorlösung hinzu, verdünnt auf 30 ml und titriert nach 20 min mit einer 0,02 m Lösung von ÄDTA. Mit den Reagentien wird ein Blindwert ermittelt.

[1] Chim. analytique **42**, 562—564 (1960). Chem. Lab., Victoria Coll., Coochbehar (Indien). G. Denk

Die Extraktion von Zirkonium und Hafnium aus salpeter- und schwefelsauren Lösungen mit dem *Diisoamyläther der Methylphosphorsäure* (DM), gelöst in Orthoxylol oder Benzol untersuchten G. A. Jagodin und O. A. Mostovaja[1]. Die Versuche werden mit reinen Substanzen durchgeführt, wobei die Summe von Zr + Hf durch Hydroxidfällung und anschließendes Glühen zum Oxid und das Hafnium radiometrisch (^{181}Hf) bestimmt werden (in einigen Fällen wird auch das Zirkonium mit ^{95}Zr erfaßt). Die Trennung erfolgt in Scheidetrichtern, der Kontakt der Phasen ist im Fall von salpetersauren Lösungen auf 1 Std, für schwefelsaure Lösungen auf 15 min beschränkt. Die Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von Konzentrationen der beteiligten Substanzen werden graphisch wiedergegeben. Unter gleichen Gesichtspunkten wird die Extrahierbarkeit aus dem System H_2SO_4/Benzol gesättigt mit Thiocyansäure behandelt und festgestellt, daß DM besser als Tributylphosphat zur Abtrennung von Zirkonium und Hafnium aus salpeter- und schwefelsauren Lösungen anwendbar ist.

[1] Ž. prikl. Chim. **33**, 2459—2466 (1960) [Russisch]. O. Gautsch

Die Bestimmung von Mikrogrammengen Nitrat in Chromsäure. Elektrolytisch abgeschiedenes Chrom enthält in geringen Mengen Stickstoff, der durch Reduktion von in der Chromsäure enthaltenem Nitrat entsteht. Zur Bestimmung dieses Nitrates schlagen I. G. McDonald und A. Lench[1] die folgende Methode vor. — *Aufstellen der Eichkurve.* Aliquote Teile der Standardlösung (zwischen 20 und 200 μg Stickstoff) werden auf 100 ml verdünnt, im Wasserbad auf 25° C erwärmt, mit 2 ml Nessler's Reagens (siehe unten) versetzt, geschüttelt und 30 min stehen gelassen. In 2 cm-Küvetten mißt man die optische Dichte bei 410 nm gegen Wasser und stellt aus den ermittelten Werten eine Eichkurve für den Stickstoffgehalt auf. — *Durchführung der Analyse.* Zur Reduktion von Chrom werden in einem 500 ml-Erlenmeyer-Kolben 100 ml der Probelösung (Gehalt an Chromsäure nicht mehr als 10 g) mit 30 ml Salzsäure und 10 ml absol. Äthanol versetzt und 10 min erwärmt. Nach Zugabe von weiteren 5 ml Äthanol läßt man 5 min stehen und verkocht danach den Überschuß an Äthylalkohol während 15 min. Die Probe wird in einen Destillationskolben übergeführt, mit 45 ml Natronlauge (siehe unten) versetzt und einer Wasserdampfdestillation unterworfen, bis sich 150 ml Destillat gesammelt haben. Man läßt auf Zimmertemperatur abkühlen, versetzt mit 1 g Devarda'scher Legierung und wiederholt die Wasserdampfdestillation so lange, bis 95 ml in einem 100 ml-Meßkolben aufgefangen worden sind. Zur Bestimmung von gebildetem Ammoniak wird der Kolben auf 25° C in einem Wasserbad erwärmt, mit dest. Wasser aufgefüllt, mit 2 ml Nessler's Reagens versetzt, geschüttelt und die Lösung gegen Wasser bei 410 nm in 2 cm-Küvetten gemessen. Der Gehalt an Stickstoff zwischen 20 und 150 μg ist direkt an der Eichkurve abzulesen. Bei Mengen unter 20 μg fügt man der Probelösung 2 ml Standardammoniumchloridlösung zu (0,0382 g/l), verdünnt auf 100 ml und führt die Analyse wie beschrieben durch.

Ebenso ist ein Blindwert zu ermitteln, der von dem gefundenen Ergebnis abgezogen werden muß. — Bei einem Stickstoffgehalt bis 10 μg sind die Werte auf $\pm 5\%$ und bei einem Gehalt bis 150 μg auf $\pm 1\%$ reproduzierbar. Die Empfindlichkeit des Verfahrens kann um das Hundertfache gesteigert werden, wenn man nach entsprechender Modifikation der Methode im Mikromaßstab arbeitet. — *Nessler's Reagens.* Man löst 50 g KJ in wenig kaltem Wasser, gibt gesätt. Quecksilberchloridlösung zu bis eine leichte Trübung auftritt und verdünnt nach Zugabe von 400 ml 50%iger Kalilauge auf 1 l. — *Natronlauge.* 500 g NaOH werden in 1100 ml Wasser gelöst und über Nacht über Devarda'scher Legierung stehen gelassen. Dann dampft man bis auf 200 ml ein und füllt nach dem Abkühlen auf 1 l auf.

[1] Analyst **85**, 564—567 (1960). Austr. Defence Sci. Service, Defence Standards Labs., Maribyrnong, Victoria (Australien). ANNEMARIE HOLLSTEIN

Den Einfluß von Chloridionen auf die Nitratbestimmung nach LEITHE (Reduktion mit Eisen(II)-sulfat und Titration des Überschusses mit Kaliumdichromat gegen Ferroin) untersuchen C. HEITNER-WIRGUIN und D. FRIEDMAN[1]. Die Autoren konnten keine Beschleunigung der Reaktion durch Chloridion feststellen. Falls die (stark schwefelsaure) Probe gekocht wird, ist ein Einfluß auf den Blindwertverbrauch an Kaliumdichromatlösung zwar feststellbar, kann aber stöchiometrisch nicht erfaßt werden. Die Absorptionsspektren zeigen, daß von den bekannten Komplexen $(FeCl)^+$, $(FeCl_3)^-$ und $(FeCl_4)^{2-}$ die beiden letzten in der Lösung enthalten sind. Die von diesen Komplexen herrührende starke Gelbfärbung der Probe verschwindet beim Verdünnen. Die Genauigkeit der analytischen Bestimmung der Nitrationen bleibt durch den Zusatz von Chloridion unbeeinflußt, doch muß in der Blindprobe dieselbe Konzentration an Chloridion vorliegen.

[1] Talanta (London) **7**, 121—123 (1960). Dep. Inorganic Anal. Chem., Hebrew Univ. Jerusalem (Israel). L. J. OTTENDORFER

Zur gasphasenchromatographischen Analyse von Gemischen von Phosphortrichlorid und Phosphoroxychlorid gibt F. G. STANFORD[1] folgende Daten bekannt: Gerät: Griffin and George Mk II Gaschromatograph mit Katharometer und Probeneinführung mittels gewogener Capillare; Kolonne: 180 × 0,6 cm mit 23% (Gew./Gew.) Silicon-Elastomer E 301 auf Celite 545 (80—120 mesh); Temperatur: 63°C; Trägergas: Stickstoff, 1,75 l/Std, vorgetrocknet über 90 cm Anhydron; Eingangsdruck: 63 cm; Ausgangsdruck: 24 cm; Brückenstrom: 100 mA; Detektorempfindlichkeit: 1/4. Die Anzeige ist linear für 1—10 mg jeder der beiden Verbindungen. Bei über 10 mg Probe wird die Skalenlänge überschritten. Wenn etwa 100 mg Probe aufgegeben werden, können bis zu 0,25% der Beimengung bestimmt werden. Die Retentionszeiten sind 8,5 min für Trichlorid und 15,5 min für Oxychlorid. Eine Probe von kommerziellem Phosphortrichlorid (B.D.H.) enthielt 1,5% (Gew./Gew.) Phosphoroxychlorid.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **4**, 419 (1960). Radiochem. Centre, Amersham, Bucks. (England). L. J. OTTENDORFER

Die Bildung und Stabilität von Tellur(VI)-Verbindungen während der Oxydation saurer, neutraler und alkalischer Lösungen von Te^{IV}-Verbindungen wird von A. SCHNEER und M. ÖRDÖGH[1] durch ein einfaches papierchromatographisches Verfahren verfolgt. Es können damit etwa 2 μg Te^{VI} in Gegenwart beträchtlicher Mengen von Te^{IV}-Verbindungen nachgewiesen werden und < 1 μg Te^{IV} in Gegenwart großer Mengen von Te^{VI}-Verbindungen. Nebeneinander können 4,8 μg Te^{IV} und 100 μg Te^{VI} oder umgekehrt leicht bestimmt werden. Man findet für Te^{VI} einen R_f-Wert von 0,08—0,15 und für Te^{IV} von 0,51—0,61, je nach der Basizität der

aufgetragenen Lösung (sinkend mit steigender Basizität). So sinken z.B. die R_f-Werte 0,55 und 0,53, die in einer sauren Lösung von 44 μg Na_2TeO_3 bzw. in einer wäßrigen Lösung von 107 μg Na_2TeO_3 gemessen werden, auf 0,33 bei Verwendung einer 2 n Natronlauge, die etwa 59 μg $NaTeO_3$ enthält. In alkalischen Lösungen erfolgt die Oxydation zu der stabilen Te^{VI}-Verbindung schneller. Bei der Chromatographie derartiger Lösungen wandert das erzeugte $NaClO_3$ zusammen mit der Lösungsmittelfront (R_f 0,95—0,97), das NaCl verläßt die Grundlinie (R_f 0,1), und Te^{IV} und Te^{VI} können gut nebeneinander bestimmt werden (R_f 0,51—0,61 bzw. 0,08—0,15). — Verff. arbeiten bei 20° C auf Schl. & Sch. Filterpapier 2043 A nach der aufsteigenden Methode in einem geschlossenen Glaszylinder unter Verwendung von mit 3 n Salzsäure gesätt. n-Butanol als Laufmittel. Die Lösung wird mit einer Mikropipette auf das Papier getropft und, besonders bei der sauren Te^{VI}-Lösung, durch einen kalten Luftstrom getrocknet; das Lösungsmittel wandert in etwa 15 Std 20 cm weit. Nach der Trennung wird das Papier durch einen Strom warmer Luft oder durch Aufhängen in geeigneter Entfernung eines IR-Strahlers getrocknet. Bei Betrachtung des noch feuchten Chromatogramms im UV-Licht erscheint das anwesende $NaClO_3$ als dunkler Fleck. Am besten werden die Flecken durch Besprühen mit einer Zinn(II)-chloridlösung sichtbar gemacht. Auch mit saurer Kaliumjodidlösung können sowohl Te^{VI}- und Te^{IV}- als auch ClO_3-Ionen identifiziert werden. Die Na-Ionen werden durch Besprühen mit Zinkuranylacetat sichtbar und durch die gelbgrüne Fluorescenz im UV-Licht identifiziert.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) 4, 319—322 (1960). Central Inst. Physics Budapest (Ungarn). Liselott Johannsen

Zur spektrophotometrischen Bestimmung von Chrom(III) mit ÄDTA geben G. den Boef, W. J. de Jong, G. C. Krijn und H. Poppe[1] 3 Methoden bekannt. Bei den beiden ersten (Methode *A* und *B*) werden die Störelemente (Cu, Fe, Co, Ni) mit Thioacetamid in Gegenwart von ÄDTA abgeschieden, während bei der dritten die Abtrennung durch Messung der Extinktion vor und nach der Bildung des Cr-ÄDTA-Komplexes umgangen wird. — *Ausführung. Methode A.* (Co, Ni abwesend; Fe, Al, Mn, Zn anwesend): 2,5 ml Lösung mit 0,15—4 mg Chrom(III) werden in einem Zentrifugenröhrchen gegebenenfalls nach Oxydation des Eisens mit Brom und Verkochen des Oxydationsmittels mit 1 ml 0,2 m ÄDTA-Lösung versetzt und 30 min im Wasserbad auf 90° C erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Ammoniak versetzt, bis die purpurrote Farbe in Blau umschlägt. Nach Zusatz von 1 ml Pufferlösung p_H 10 und 1 ml 0,6 m Calciumchloridlösung wird wieder 30 min auf 95° C erhitzt und nach dem Erkalten zentrifugiert. Die überstehende Lösung wird in einem 25-, 50- oder 100 ml-Meßkolben mit Pufferlösung p_H 10 oder 4 vereinigt. Der Niederschlag wird mit 2 mal 1 ml schwach ammoniakalischer 2%iger Ammoniumchloridlösung gewaschen. Nach dem Auffüllen wird die Extinktion bei 590 nm (p_H 10) oder 545 nm (p_H 4) gemessen. Ist Kupfer anwesend, so muß es zuvor in saurer Lösung mit Thioacetamid abgetrennt werden. Andere Elemente der Schwefelwasserstoffgruppe stören nicht. — In Gegenwart von Kobalt, Nickel und Kupfer wird *Methode B* angewendet: 2,5 ml Lösung mit 0,7—4 mg Chrom(III) werden im Zentrifugenröhrchen neutralisiert und mit 3 ml 0,2 m ÄDTA-Lösung 30 min auf 90—95° C erwärmt. Nach dem Abkühlen auf 70° C werden einige Tropfen Ammoniak (Farbumschlag auf Blau), 1 ml Pufferlösung p_H 10, 1,5 ml einer 8%igen Thioacetamidlösung und 200 mg $CaCl_2 \cdot {}^1/_2\, H_2O$ zugesetzt. Nach 30 min Erhitzen auf 80—85° C wird zentrifugiert, die überstehende Flüssigkeit mit einem G 4-Filterstäbchen abgesaugt und zweimal mit 2—3 ml Wasser gewaschen. Die Lösungen werden in einem 100 ml-Meßkolben mit 20 ml Pufferlösung p_H 10 vereinigt. Nach dem Auffüllen wird die Extinktion bei 590 nm gemessen. Die Störung durch Nickel

läßt sich nicht ausschalten, so daß die Resultate zu hoch ausfallen. — *Methode C* ist anwendbar für Lösungen mit 0,1—1,5 mg/ml Chrom und wechselnden Mengen anderer Metalle: 5 ml der Lösung werden in einer Proberöhre mit soviel 5%igem Ammoniak versetzt, daß der nächste Tropfen eine Fällung ergeben würde. Nach Zusatz von 3 ml 0,2 m ÄDTA-Lösung (oder falls erforderlich mehr) wird 30 min auf 90—95° C erwärmt und nach dem Erkalten mit 10 ml Puffer p_H 3,5 (48 ml Eisessig + 4,6 g Natriumacetat auf 100 ml) in einem 100 ml-Meßkolben gebracht und aufgefüllt. Die Extinktion wird in einer 4 cm-Meßzelle bei 545 nm gemessen. Ein anderer 5 ml-Anteil der ursprünglichen Lösung wird mit 10 ml Puffer p_H 3,5 in einem 100 ml-Meßkolben zusammengebracht und auf etwa 95 ml aufgefüllt. Nach Zusatz von 3 ml 0,2 m ÄDTA-Lösung (wenn notwendig mehr) wird sofort aufgefüllt und die Extinktion bei 545 nm bestimmt. Die Differenz der Extinktionen entspricht dem Chromgehalt(c): $[\Delta E = \Delta\varepsilon \cdot c \cdot d$; wobei $\Delta\varepsilon = 189{,}6$ und $d = 4)$. — Größere Mengen Co geben positive Fehler. Die Dauer der Bestimmung beträgt etwa 1 Std.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 557—564 (1960). Lab. f. analyt. Chem., Univ. Amsterdam (Holland). L. J. Ottendorfer

Die Bildung von Interhalogenen (BrCl, JCl, JBr) haben E. Schulek und K. Burger[1] in den Reaktionen zwischen elementarem Brom oder Jod und Quecksilber(II)-chlorid in wäßriger Lösung, ferner bei der Einwirkung von Brom oder Jod auf AgCl bzw. AgBr in wäßriger Suspension oder gelöst in gesätt. NaCl- bzw. KBr-Lösung nachgewiesen. — *Die Bestimmung von freiem Brom in BrCl* gelingt, indem man das Brom mit Chlorwasser zu BrCl oxydiert, den Chlorüberschuß mit KCN bindet und dann das gesamte BrCl jodometrisch bestimmt. In einer 2. Probe wird die Summe BrCl + Br_2 jodometrisch erfaßt. Die Differenz aus beiden Bestimmungen ist dem Bromgehalt äquivalent.

[1] Talanta (London) **7**, 41—45 (1960). Inst. anorg. anal. Chem., Univ. Budapest (Ungarn). A. Kurtenacker

Mangan. Die von J. J. Lingane u. R. Karplus[1] angegebene Methode zur potentiometrischen Titration von Mn^{2+} mit Permanganat in neutraler Pyrophosphatlösung liefert in Gegenwart von *Cu, Co, Ni und Fe* zu niedrige Ergebnisse, wenn die ursprüngliche Probe stark sauer war. W. G. Scribner[2] führt dies auf die teilweise Oxydation des Mn^{2+} zu Mn^{3+} durch Luftsauerstoff während der Neutralisation mit NaOH zurück. Die Probelösung soll daher möglichst wenig freie Säure enthalten. Wenn die Pyrophosphatlösung nach dem Zusatz der Probe einen p_H-Wert < 6 aufweist, muß vor der Zugabe von NaOH der Zutritt von Sauerstoff vermieden werden.

[1] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **18**, 191 (1946); vgl. diese Z. **128**, 338 (1948). — [2] Analyt. Chemistry **32**, 966—969 (1960). Res. Engng. Division, Monsanto Chem. Co., Dayton, Ohio (USA). L. J. Ottendorfer

In einer weiteren Arbeit stellt W. G. Scribner[1] fest, daß die Titration von Mn^{2+} mit Permanganat in Gegenwart von Pyrophosphation bei *Anwesenheit von* Cr^{3+} zu hohe Ergebnisse liefert. Wegen der geringen Bildungsgeschwindigkeit des gegen Permanganat beständigen Cr-Pyrophosphatkomplexes muß folgende *Arbeitsvorschrift* eingehalten werden: 0,44 g Probe wird in Säure gelöst, deren Überschuß verdampft wird. Nach dem Aufnehmen in Wasser wird gekocht und im Falle der Verwendung von Salpetersäure Harnstoff zugesetzt. Nach dem Erkalten wird die Probe in 400 ml gesätt. $Na_2H_2P_2O_7$-Lösung eingebracht und durch Zusatz von Schwefelsäure (1:1) ein p_H von 7—7,5 eingestellt. Die Lösung wird 50—60 min gerührt und mit 0,02 m $KMnO_4$-Lösung titriert, sofern der Mn-Gehalt der Probe über 4% liegt. Bei Gehalten unter 4% wird eine 0,002 m Lösung verwendet. Bei der

angegebenen Einwaage entspricht der Verbrauch an 0,02 m Titerlösung dem Prozentgehalt an Mangan. Diese Vorschrift ist für bis zu 2,5 mMol Mn in Gegenwart von 0,5 mMol Cr geeignet.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 970—972 (1960). L. J. Ottendorfer

Eisen. Um *Eisen neben Thorium, Uran, Fluoriden* und *Phosphaten* flammenphotometrisch bestimmen zu können, extrahieren O. Menis und T. C. Rains[1] das Eisen vor der Analyse mit *4-Methyl-2-pentanon* aus einer 6m salzsauren Lösung. Diese Methode hat überdies den Vorteil, daß die Eisenatomlinien aus einer 4-Methyl-2-pentanonlösung etwa 20mal so stark angeregt werden wie aus einer wäßrigen Lösung. — *Arbeitsvorschrift.* Die eine geeignete Menge Eisen enthaltende Lösung wird in einen 30 ml-Schütteltrichter gegeben und nach Zusatz von 5 ml Salzsäure mit Wasser auf 10 ml aufgefüllt. Nach Zugabe von 10 ml 4-Methyl-2-pentanon wird 2 min langsam geschüttelt (30 Umkehrungen/min) und die Phasen werden voneinander getrennt. Mit einem Beckman DU-Spektralphotometer werden die Intensitäten der Eisenlinie 372 nm und des Untergrundes bei 368 nm gemessen. Zur Anregung dient eine Wasserstoff-Sauerstoff-Flamme (H_2-Druck 0,14 at, O_2-Druck 0,7 at). Wenn mehrere fremde Elemente in höherer Konzentration in der Ausgangslösung enthalten sind, so schlagen die Verff. vor, nach der Extraktion die organische Phase nochmals mit 10 ml 5 n Salzsäure auszuwaschen und erst nach erneuter Abtrennung zu analysieren. Die Verff. können so Eisenkonzentrationen von 1—50 μg/ml mit einer Reproduzierbarkeit von 2—4% relativ bestimmen. In der Arbeit werden praktische Anwendungsbeispiele angeführt und außerdem gehen die Verff. auf Störungen durch anwesende Kationen und Anionen ein.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1837—1841 (1960). Analyt. Chem. Div. Oak Ridge National Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA). F. Rosendahl

Die komplexometrische Titration von Gesamteisen in Mischungen aus Eisen(II) und Eisen(III) liefert nach C. A. Lucchesi und C. F. Hirn[1] gute Werte, wenn zunächst bei niedrigem p_H-Wert das dreiwertige Eisen und dann bei höherem p_H-Wert das zweiwertige Eisen mit ÄDTA komplex gebunden wird. Der Überschuß an ÄDTA wird mit Zinkchlorid zurücktitriert. Das Verfahren wird für die Analyse von *Eisensiccativen*, in denen das Eisen an organische Reste gebunden ist, verwendet. — *Ausführung.* 50 ml der Probelösung mit etwa 10 mg Fe versetzt man mit 150 ml Äthanol, stellt mit Salzsäure (1:3) $p_H \gtrless 2$ ein, gibt 40 ml 0,01 m ÄDTA-Lösung hinzu und neutralisiert mit Ammoniak (1:3), erkennbar am Umschlag von Gelb nach Rötlich. Dann fügt man 10 ml Pufferlösung[2] vom p_H-Wert 9 hinzu und titriert sofort mit 0,01 m $ZnCl_2$-Lösung gegen Eriochromschwarz T zurück. Beim Auftreten der ersten Rotfärbung ist die Titration beendet. — Von den *Eisensiccativen* löst man 0,2 g unter Erwärmen in 100 ml Alkohol + 3 ml Salzsäure (1:3) und verfährt weiter wie oben.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1191—1193 (1960). Anal. Res. Dep., The Sherwin-Williams Co., Chicago, Ill. (USA). — [2] Lucchesi, C. A., u. C. F. Hirn: Analyt. Chemistry **30**, 1877 (1958); vgl. diese Z. **169**, 296 (1959). G. Denk

Dreiwertiges Eisen läßt sich nach L. Wolf, H. Franz und H. Hennig[1] mit *Ferrocen* titrieren, welches in mineralsaurer Lösung nach der Gleichung $Fe(C_5H_5)_2 + Fe^{3+} = Fe^{2+} + [Fe(C_5H_5)_2]^+$ zum blauen Ferriciniumion reagiert. Durch *Zusatz von NH_4SCN und 2,4-Dinitro-N-phenylpyridiniumchlorid* (A) wird ein scharfer Umschlag von Rot nach Blau erhalten. 5 mg Fe^{III} können mit einer Genauigkeit von ± 0,025 mg bestimmt werden. Cu^{2+} und H_2O_2 stören. Bei Gegenwart von F^- wird $ZrOCl_2$ zugegeben, bei überschüssiger Phosphorsäure und Oxalsäure wird ohne Zusatz von A von Gelb nach Blau titriert. Umgekehrt läßt sich auch Ferrocen

mit $FeCl_3$ titrieren, und ebenso kann die Reaktion zum Nachweis von Co^{2+} neben Fe^{3+} dienen. — *Arbeitsvorschriften. Eisen.* 200—250 ml der Probelösung mit 2,5 bis 10 mg Fe^{III} versetzt man mit 5 ml 1 n Ammoniumrhodanidlösung, 10 ml 2 n Salzsäure und einigen Tropfen einer verdünnten alkoholischen Lösung von A und titriert mit einer 0,01 n Lösung von Ferrocen in Äthanol. — *Nachweis von Kobalt neben Eisen(III).* Man versetzt die salzsaure Probelösung mit NH_4SCN, Äther-Amylalkohol und einigen Ferrocenkriställchen. Bei Anwesenheit von Kobalt färbt sich die organische Schicht grün, die wäßrige Schicht blau (Ferriceniumion).

[1] Z. Chem. **1**, 27—28 (1960). Inst. anorg. Chem., Karl-Marx-Univ. Leipzig.

G. Denk

Kobalt. Im Rahmen der *Überprüfung der Bestimmungsmethoden für Kobalt* untersuchen A. G. Foster und W. J. Williams[1] verschiedene *Testsubstanzen* auf ihre Brauchbarkeit als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Kobalt-Standardlösungen. Man stellt fest, daß die Verbindungen $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ und $K_3[Co(CN)_6]$, die nach bekannten Verfahren[2] hergestellt und danach 3mal aus Wasser umkristallisiert wurden, dazu am besten geeignet sind. — Nach Schmelzen mit Pyrosulfat stellt man zur *Überprüfung der Analysenverfahren* Standardlösungen mit 100 mg in 50 ml her. Für die Bestimmung eignen sich besonders die Phosphatmethoden. *Phosphatmethode I.* Diese gleicht teilweise dem Verfahren zur Zinkbestimmung[3]. Eine neutrale Kobaltsalzlösung, die etwa 100 mg Kobalt enthält, wird mit 5 g Ammoniumchlorid und 10 ml 2 n Natriumacetatlösung versetzt, auf 120 ml aufgefüllt und im Wasserbad erhitzt. Zur heißen Lösung fügt man langsam 12 ml 10%ige Ammoniumphosphatlösung zu und rührt gelegentlich bis sich der Niederschlag violett färbt. Man läßt 1 Std stehen, filtriert, wäscht zunächst mit 1%iger Ammoniumphosphatlösung (p_H 7) und zum Schluß mit 5 ml 50%igem Alkohol aus. Nach Trocknen bei 110° C während 15 min wird 1 Std bei 730° C geglüht, um den Niederschlag in Kobaltpyrophosphat zu überführen. — Das Filtrat und die Waschflüssigkeit werden vereinigt und auf 500 ml aufgefüllt. Man verdünnt 25 ml dieser Lösung auf 40 ml, versetzt mit 1 Tr. Phenolphthaleinlösung und fügt Salzsäure (1:50) bis zur Farblosigkeit und darüber hinaus einige Milliliter im Überschuß hinzu. Nach Kochen der Lösung für einige Minuten werden 4 ml 50%ige Natriumacetatlösung zugegeben, erneut gekocht und mit 4 ml 0,2%iger Nitroso-R-Salzlösung versetzt. Hat sich die Farbe vollständig entwickelt (etwa nach 2 min Kochen), so versetzt man mit 2 ml konz. Salpetersäure, kocht einige Minuten und kühlt rasch ab. In einem 100 ml-Meßkolben wird bis zur Marke aufgefüllt. Man mißt bei 545 nm gegen eine Blindprobe unter Verwendung von 4 cm-Küvetten und einem Ilford Gelbgrünfilter Nr. 605. — *Die Phosphatmethode II* wurde von W. R. Schoeller[4] beschrieben. Das Filtrat wird wie bei der Phosphatmethode I aufgearbeitet. — Die Verff. ermittelten die Kobaltwerte an Hand einer Eichkurve, die mit einer Standardlösung aus $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ aufgestellt wird. — Unter Verwendung verschiedener Standardlösungen liegt der Fehler bei der Phosphatmethode I für $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ bei + 0,54%, für $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ bei + 0,45% für $K_3[Co(CN)_6]$ bei + 0,57%, für Kobaltschwamm bei + 0,20%, für $CoSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 6\,H_2O$ bei + 0,92% und für Kobaltsulfat bei + 0,45%. Die Phosphatmethode II zeigt für $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ einen Fehler von + 0,19%, für $K_3[Co(CN)_6]$ von + 0,17%, für Kobaltschwamm von −0,50%, für Kobaltdraht von +0,30% und für Kobaltsulfat von +0,55%.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 538—546 (1960). Royal Holloway Coll., Univ. London (England). — [2] Yardley, J. T.: Analyst **75**, 156 (1950); vgl. diese Z. **134**, 50 (1951/52). — Willard, H. H., and D. Hall: J. Amer. chem. Soc. **44**, 2229 (1922). — [3] Ball, T. R., and M. S. Agruss: J. Amer. chem. Soc. **52**, 120 (1930); vgl. diese Z. **87**, 375 (1932). — [4] Analyst **69**, 8 (1944); vgl. diese Z. **128**, 351 (1948).

Annemarie Hollstein

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Methoden zur Zerstörung von organischen Stoffen zwecks anschließender Spurenbestimmung von metallischen Verunreinigungen werden von dem *Analytical Methods Committee*[1] mitgeteilt. In einem mit genauen Arbeitsvorschriften und Abbildungen der Apparaturen versehenen Bericht werden nasse Mineralisierungsmethoden als allgemein anwendbare Verfahren sowie auch Veraschungsmethoden angeführt. Zur nassen Zerstörung werden als Aufschlußmittel empfohlen: Schwefelsäure-Salpetersäure mit und ohne Unterstützung von Perchlorsäure und Wasserstoffperoxid, Salpetersäure-Perchlorsäure und Salpetersäure-Ammoniumnitrat. Speziell zur anschließenden Bestimmung von Quecksilber werden Aufschlüsse mit Schwefelsäure-Salpetersäure-Perchlorsäure bzw. Schwefelsäure-Salpetersäure-Kaliumpermanganat beschrieben. Zur trockenen Zersetzung werden 6 Varianten (mit und ohne Zusätze) aufgeführt.

[1] Analyst **85**, 643—656 (1960). H. Garschagen

Zur Mikrobestimmung von Kupfer in organischen Verbindungen empfehlen A. P. Terentiev, S. I. Obtemperanskaja und V. N. Lichošerstova[1] die von Schöniger zur Bestimmung von Halogen und Schwefel[2] beschriebene Methode der Verbrennung in reinem Sauerstoff. Die Arbeitsweise ist die gleiche, als Bodenflüssigkeit werden 20 ml 0,5 n Schwefelsäure in den Verbrennungskolben gegeben. Die eigentliche Bestimmung erfolgt im Anschluß an die Verbrennung durch jodometrische Titration. Die Fehlerbreite beträgt (bei Gehalten zwischen 15,7 und 21,0%) $\pm$ 0,2% absolut.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 748—749 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Lomonosov-Univ. Moskau (UdSSR). — [2] Schöniger, W.: Mikrochim. Acta **1955**, 123; **1956**, 869; vgl. diese Z. **150**, 306 (1956); **154**, 158 (1957). H. Wunderlich

Zur Bestimmung von Quecksilber in organischen Quecksilberverbindungen empfiehlt M. Wroński[1] das Titrationsverfahren mit Natriumthioglykolat in Gegenwart von Thiofluorescein als Indicator[2]. Um den gesamten Quecksilbergehalt zu erfassen, werden die organischen Quecksilberverbindungen zunächst mit Brom zersetzt. Die Bestimmung von anorganischem Quecksilber und Gesamtquecksilber nebeneinander gelingt, indem man einen Teil der Probe unmittelbar, einen anderen Teil erst nach Behandlung mit Brom titriert. Die Differenz in den Verbrauchen an Maßflüssigkeit ergibt das organisch als RHgOH gebundene Quecksilber (1 Mol Thioglykolat entspricht 1 Mol RHgOH bzw. 0,5 mol Hg^{2+}). — *Ausführung. a) Zur Bestimmung von Gesamtquecksilber in rohem Phenylquecksilber(II)-acetat* werden etwa 50—200 mg des zu analysierenden Materials in einem 200 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 2 ml konz. Schwefelsäure bis zum Auftreten weißer Dämpfe erwärmt, nach Abkühlen wird mit 15 ml Wasser und 1 ml Bromwasser versetzt, erneut erwärmt und bis zur völligen Klärung der Flüssigkeit im Sieden gehalten. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur versetzt man unter Kühlung mit 15 ml 4 n Natronlauge, 10 ml 1 n Ammoniak sowie 1 ml 5%iger Natriumsulfitlösung, verdünnt zu etwa 80 ml mit Wasser und titriert mit einer 0,05 n Lösung von Natriumthioglykolat in 2%iger Natriumsulfitlösung (in Stickstoffatmosphäre aufzubewahren) unter Verwendung von 1 ml 0,02%iger Thiofluoresceinlösung als Indicator bis zur bleibenden Blaufärbung. Die Analysenfehler betragen etwa $\pm$0,35% relativ. — *b) Bei der Bestimmung von Quecksilber(II)-acetat und Phenylquecksilber(II)-acetat nebeneinander* wird die Einwaage (etwa 2 g) der zu untersuchenden Probe mit wenig Wasser zum Sieden gebracht, die Suspension wird in

einen 100 ml-Meßkolben übergeführt, mit Wasser zur Marke ergänzt und filtriert. Dem Filtrat werden zwei 20 ml-Proben entnommen. Eine wird nach Zufügen von 50 ml 0,1 n Ammoniak unmittelbar mit 0,05 n Natriumthioglykolat gegen Thiofluorescein titriert; die andere wird mit 2 ml 2 n Salpetersäure und 2 ml Bromwasser versetzt und zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 10 ml 1 n Ammoniak und 1 ml 5%iger Natriumsulfitlösung, verdünnt mit Wasser auf etwa 70 ml und titriert wie oben mit 0,05 n Natriumthioglykolatlösung gegen Thiofluorescein. — *c) Bei der Bestimmung der Nebenprodukte der Mercurierung von Benzol*, z. B. in rohem Phenylquecksilber(II)-acetat, wird von der Tatsache Gebrauch gemacht, daß die Derivate mit höherem Quecksilbergehalt eine geringere Lösbarkeit in Essigsäure aufweisen als die mit niedrigerem Quecksilbergehalt. Für die Zwecke der Produktionskontrolle wird die folgende empirische Arbeitsweise empfohlen: Etwa 1 g des rohen Phenylquecksilber(II)-acetats wird 3mal mit kleinen Portionen von 80%iger Essigsäure (Gesamtmenge der Säure etwa 50 ml) unter gutem Zerreiben der Stückchen zum Sieden erwärmt und durch eine Glasfritte filtriert. Der am Filter zurückgebliebene Rückstand, der dem Trimercuribenzoltriacetat entspricht, wird mit Wasser gewaschen, bei 50° C getrocknet und gewogen. Das Filtrat samt den Waschwässern wird in einem 100 ml-Meßkolben mit Wasser bis zur Marke verdünnt, für 1 Std zur Absetzung des durch die Wasserzugabe ausgefällten Dimercuribenzolderivats in Ruhe stehengelassen, wonach der oberen klaren Flüssigkeitsschicht 20 ml entnommen und nach Versetzen mit 10 ml Bromwasser zum Sieden erwärmt werden. Nach dem Abkühlen werden dieser Flüssigkeit nacheinander 36 ml 4 n Natronlauge, 10 ml 1 n Ammoniak und 1 ml 5%ige Na_2SO_3-Lösung zugefügt, die Lösung wird mit Wasser auf 100 ml ergänzt und mit 0,05 n Natriumthioglykolatlösung gegen Thiofluorescein titriert; das Titrationsergebnis entspricht der Summe von organisch [das heißt im Phenylquecksilber(II)-acetat] gebundenem und anorganischem Quecksilber (alles als Hg^{2+} ausgedrückt) in dem Filtrat. Der Gehalt des rohen Phenylquecksilber(II)-acetats an Dimercuribenzolderivat ergibt sich aus der Differenz zwischen dem Gesamtquecksilbergehalt der Probe und der Summe der Quecksilbergehalte im Mono- und Trimercuriderivat und des Gehalts an anorganischem Quecksilber.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 601—604 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Lehrk. f. chem. Technol., Univ., Łódź (Polen). — [2] Wroński, M.: diese Z. **169**, 351 (1959). M. Hřivnáč

Die Ultramikrobestimmung von Stickstoff in organischen Substanzen mit Einwaagen von 0,1—0,5 mg ermöglichen G. Gutbier und M. Boëtius[1]. Sie arbeiten nach dem Prinzip von Dumas mit einer verkleinerten Pregl-Apparatur, die aus

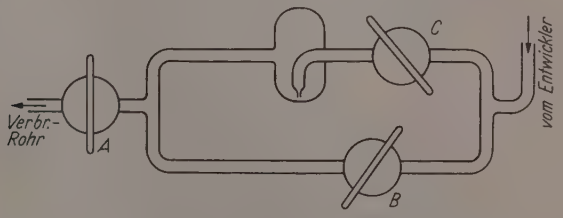


Abb. 1. Kohlensäureregler nach Gutbier und Böëtius

Azotometer (Capillarrohr von 1,05 mm ⌀, Fassungsvermögen 0,4 ml, Teilstriche 0,001 ml), Verbrennungsrohr (400×5 mm) mit Kupferoxid-Kupfer-Füllung und Kohlensäureentwickler (Thermosflasche mit Trockeneis) besteht. Zusätzlich wird

ein Kohlensäureregler eingebaut, der den Kohlendioxidstrom dosiert und mit dessen Hilfe geringe, konstante Blindwerte erzielt werden. Am Kohlensäureregler (Abb. 1) wird bei geschlossenem Hahn *B* und voll geöffnetem Hahn *A* mit Hilfe von *C* eine Geschwindigkeit von 2 Blasen in 3 sec am Blasenzähler eingestellt. Zum schnellen Luftfreispülen der Apparatur vor Beginn der Verbrennung wird Hahn *B* geöffnet, während Hahn *C* unverändert wie einreguliert stehen bleibt. Der Blindwert kann auch dadurch wesentlich gesenkt werden, daß man den Tagesbedarf an feinem Kupferoxid mit einem Male glüht und unter Kohlensäuredruck erkalten läßt, wodurch die Adsorption von Luft, die dann im Verbrennungsrohr wieder abgegeben wird, ausgeschlossen wird. Der Blindwert wird in 2 Leerverbrennungen täglich festgestellt. Die Verbrennung erfolgt in insgesamt 12 min, 5 min später wird die Ablesung vorgenommen. Die Fehlergrenze beträgt bei dieser Arbeitsweise + 0,3 bis − 0,1%.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 636—640. Mikrochem. Lab., Techn. Hochschule Dresden. MARGOT ZIMMERMANN

Zur Mikrobestimmung von Halogenen und Schwefel in organischen Substanzen verwenden M. N. ČUMAČENKO und V. P. MIROŠINA[1] die Methode der katalytischen Hydrierung im Wasserstoffstrom mit voraufgehender thermischer Zersetzung der zu analysierenden Substanzen. Als Katalysator dient Platin, als Absorbent 30%ige Kalilauge. Die Probe wird im Quarzrohr (50×1,1 cm) im Wasserstoffstrom bei 850—900° C zersetzt. Die Gase streichen über den ebenfalls auf 900° C gebrachten Kontakt (Pt-Netz oder Pt-Blechspirale). In aliquoten Teilen des Absorbenten werden die Sulfid- und Halogenid-ionen jodo- bzw. mercurometrisch bestimmt. Bei der mercurometrischen Halogenidbestimmung dürfen Carbonat- und Cyanidionen nicht anwesend sein. Sie werden durch Auskochen der angesäuerten Lösung entfernt. Störendes Sulfidion wird mit Permanganat in schwach-alkalischer Lösung oxydiert, der Permanganatüberschuß wird mit Wasserstoffperoxid zerstört.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 1084—1087 (1960) [Russisch]. Forsch.-Inst. f. org. Halbprodukte u. Farben.

O. GAUTSCH

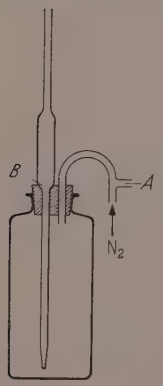


Abb. 1. Vorratsgefäß für Natriumdiphenylreagens nach BLINN

Zur Herstellung von Natriumdiphenylreagens für die Bestimmung von Spuren organisch gebundenen Chlors empfiehlt R. C. BLINN[1] folgende *Arbeitsweise*. 40 g rekrist. Natriumdiphenyl werden in 220 ml 1,2-Methoxyäthan (frisch über Natrium destilliert) gelöst und in einer trockenen Stickstoffatmosphäre mit 6 g Natriumkügelchen (1—2 mm ∅), die vorher mit n-Hexan abgespült worden sind, bis zur Dunkelgrünfärbung geschüttelt (30—60 sec). Das Reagens wird durch Glaswolle in das Vorratsgefäß (Abb. 1) gefüllt und unter Stickstoff im Kühlschrank aufbewahrt. Das Füllen einer Pipette mit Reagenslösung wird durch Verschließen von *A* erreicht. Bei Nichtgebrauch wird *B* verschlossen. — *Zur Chlorbestimmung* wird die Probe in einem gegen Natriumdiphenyl beständigen Lösungsmittel gelöst, und 50 ml dieser Lösung (mit 10—200 µg Chlor) werden in einen trockenen 250 ml-Scheidetrichter übergeführt (Stickstoffatmosphäre). Man versetzt mit 10 ml Natriumdiphenylreagens und schüttelt 30 sec kräftig. Durch Zugabe von 30 ml 3,5%iger Salpetersäure und 30 sec langes Schütteln wird überschüssiges Reagens zerstört und die wäßrige Phase in einen Kolben abgelassen. Man läßt etwa 1 Std verschlossen bei 40° C stehen und titriert anschließend das gebildete Chlorid potentiometrisch

mit Silbernitratlösung (Elektrodenpaar Silberchlorid-Kalomel). Ein Reagentienblindwert sowie Chloridtestlösungen zur Aufstellung einer Eichkurve werden analog behandelt. Bestimmungen des Chlorgehaltes verschiedener chlorhaltiger Insecticide weisen einen Fehler von höchstens $\pm 5\%$ auf.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 292—293 (1960). Dept. Entomology, Citrus Exp. Stat., Riverside, Calif. (USA). H. GARSCHAGEN

Einen automatisch arbeitenden Chloridanalysator für Chloridbestimmungen in verbrennbaren Substanzen, in welchem das entstandene Chlorid schon während des Verbrennungsprozesses laufend coulometriert wird, beschreiben D. M. COULSON und L. A. CAVANAGH[1]. Die Verbrennungsgase werden hierbei direkt über Kugelschliffverbindung in 85%ige Essigsäurelösung in der Zelle nach Abb. 1 geleitet, in welcher sich die mit Silber bedeckte Platinanode zur Erzeugung von Ag-Ionen und die Ag-Indicatorelektrode befinden. Durch Diaphragmen getrennt sind die großen Platinspiraldrahtkathoden angeschlossen. Das Coulometer wird durch die Kettenspannung von Indicatorelektrode zu Kalomelelektrode gesteuert, so daß automatisch jeder Chloridzustrom austitriert wird. Die geflossene Strommenge wird automatisch integriert. Bei 8 Analysen von Chlorbenzoesäure (0,5—1,05 mg) werden Fehler zwischen $-0{,}28$ und $+0{,}13\%$ gefunden.

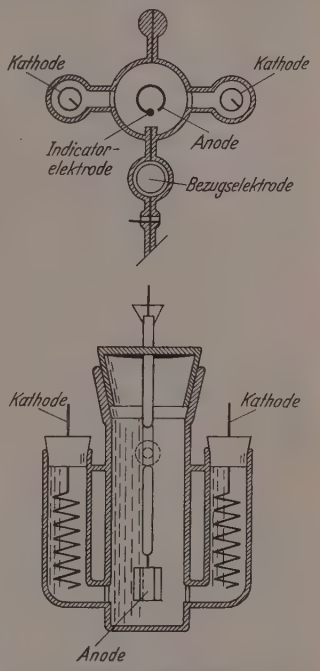


Abb. 1. Grundriß und Aufriß der Titrationszelle nach COULSEN u. CAVANAGH

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1245—1247 (1960). Dept. Chem., Stanford Res. Inst., Menlo Park, Calif. (USA). K. CRUSE

2. Qualitative und quantitative Analyse

Bei der Gaschromatographie organischer Verbindungen hat G. R. JAMIESON[1] eine Beziehung zwischen dem Ausschlag des Wärmeleitfähigkeitsdetektors und dem Molekulargewicht gefunden. Er stellt fest, daß der relative Ausschlag, berechnet auf eine Bezugssubstanz (Benzol bei aromatischen Kohlenwasserstoffen, Methylketonen, Alkoholen und Estern der Essig- und Propionsäure, p-Cymen für Terpene, Terpenalkohole und -ketone sowie Palmitinsäuremethylester für die Ester der höheren Fettsäuren) innerhalb einer homologen Reihe mit etwa stetigen Intervallen mit dem Molekulargewicht ansteigt, und zwar um etwa 20 Einheiten je CH_2-Gruppe. Die isomeren Verbindungen zeigen einen kleineren Ausschlag, wenn sie stärker verzweigt sind. Die Trägergasgeschwindigkeit hat keinen wesentlichen Einfluß auf den Ausschlag. Bei einigen Verbindungen sinken die Ausschläge mit steigender Temperatur ab. — Es wurde der Gaschromatograph [Mk IIA der Fa. Griffin & George mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor (Brückenstrom 100—130 mA) benutzt. Als Trägergas diente Stickstoff mit einer Geschwindigkeit von 33 ml/min. Die 1,80 m langen

Kolonnen waren mit Di-isooctyl-sebacat oder Silicon E 301 auf Celite 545 (60 bis 80 mesh) gefüllt. Für die Untersuchung der Methylester von langkettigen Säuren war Apiezon L auf Celite 545 (60—80 mesh) in 90 cm-Kolonnen besser geeignet. Die Probemengen betrugen 0,01—0,02 ml. Die Banden wurden über die Peakfläche (Höhe × Halbwertsbreite) ausgewertet.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **3**, 464—470 (1960). Chem. Dep., The Paisley Techn. College, Paisley (England). MARGOT ZIMMERMANN

Gaschromatographie von aliphatischen Estern. G. R. JAMIESON[1] veröffentlicht weiterhin eine Untersuchung über die Abhängigkeit des relativen Detektorausschlages der aliphatischen Ester von Molekulargewicht und Struktur. Verf. findet, daß die Ausschläge (jeweils bezogen auf Benzol = 100) mit dem Molekulargewicht ansteigen. Isomere Verbindungen haben deshalb gleiche Werte, solange keine Verzweigung eintritt. Je höher jedoch die Verzweigung, desto niedriger wird der Ausschlag. Ungesättigte Verbindungen haben niedrigere Ausschläge als die entsprechenden gesättigten Verbindungen gleichen Molgewichts. Dabei ist es gleich, ob die ungesättigte Bindung in der Alkohol- oder der Säurekomponente liegt. Substituenten haben je nach ihrer Stellung eine unterschiedliche Wirkung. Der Ausschlag wächst mit der Entfernung des Substituenten von der Estergruppe. *Hydroxy-, Alkoxy-* und *Keto-Substitution* erniedrigt den Ausschlag, Chlor zeigt kaum einen Effekt, *Methylchloracetat* erniedrigt etwas, während nach *Äthylchloracetat-* und *n-Propylchloracetat-Substitution* leicht erhöhte Werte angezeigt werden. Allgemein sind die Ergebnisse etwa die gleichen wie bei den Alkylbenzolen[2]. Die verwendete Apparatur war ebenfalls dieselbe[3]. Der Stickstoffträgergasstrom hatte eine Geschwindigkeit von 33 ml/min, der Brückenstrom betrug 100 mA.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **4**, 420—422 (1960). Chem. Dep., The Paisley Techn. College, Paisley (Great Britain). — [2] JAMIESON, G. R.: J. Chromatogr. (Amsterdam) **3**, 494 (1960). — [3] JAMIESON, G. R.: J. Chromatogr. (Amsterdam) **3**, 464 (1960); vgl. vorstehendes Referat. MARGOT ZIMMERMANN

Die quantitativen Beziehungen zwischen der Peakfläche und der C-Zahl bzw. den Bindungsverhältnissen im Molekül bei der gaschromatographischen Bestimmung von *gasförmigen Paraffin- und Olefinkohlenwasserstoffen* mit einem Flammenionisationsdetektor untersucht H. BREDEL[1]. Eine eindeutig lineare Beziehung ergibt sich beim Auftragen der reduzierten Peakflächen F (= Peakfläche/Retentionszeit) gegen die C-Zahl. Die Funktion F ist dabei von den Bindungsverhältnissen im Molekül unabhängig, so daß für alle isomeren Paraffine und Olefine gleicher C-Zahl die gleiche reduzierte Peakfläche erhalten wird. Auf Grund der linearen Abhängigkeit der reduzierten Peakflächen von der C-Zahl im Molekül bei gleichen Molenzahlen gilt somit für die quantitative Bestimmung einer Komponente in einem Gemisch der Paraffin- und Olefinkohlenwasserstoffe mit mehreren Komponenten eine Formel, die eine quantitative Auswertung nur an Hand der Retentionszeiten erlaubt, die mit Hilfe eines Testgemisches oder aus dem zu analysierenden Gemisch bei konstanten Säulenbedingungen ermittelt werden. Das Testgemisch kann verunreinigt sein. Damit ergibt sich eine beträchtliche Vereinfachung der Auswertung bei Anwendung eines Flammenionisationsdetektors. — Die Untersuchungen wurden mit einem einflammigen Ionisationsdetektor durchgeführt. Die Flammendüse war gegen Masse isoliert und fungierte als Elektrode, die 2. Elektrode über der Düse bestand aus einem Pt-Draht. Dem Trägergas Stickstoff wurde kurz vor der Düse Wasserstoff beigemischt. Die Linearität der oben angegebenen Beziehung änderte sich bei Variation des Elektrodenabstandes zwischen

5 und 15 mm, der Wasserstoffmenge zwischen 0,5 und 2 l/Std sowie der Elektrodenspannung zwischen 50 und 100 V nicht.

[1] Chem. Techn. **13**, 46—47 (1961). VEB Geophysik, Staatl. Geol. Kommission, Leipzig. MARGOT ZIMMERMANN

Zur photometrischen Bestimmung geringer Mengen Alkohol eignet sich nach M. TANAKA[1] die *Farbreaktion mit in Chloroform oder Nitrobenzol gelöstem Vanadiumhydroxychinolat.* Es werden 3 Ausführungsarten beschrieben. *1. Schnellmethode.* 5—50 μMol Alkohol werden mit 5 ml nitrobenzolischer Vanadiumhydroxychinolatlösung (siehe unten) versetzt und mit Nitrobenzol auf 10 ml aufgefüllt. Die Mischung wird 10 min in einem 70° C heißen Wasserbad erhitzt, mit Wasser abgekühlt und bei 635 nm photometriert. Eine Eichkurve mit dem entsprechenden Alkohol wird analog aufgestellt. — *2. Empfindlichste Methode.* Zu 5 ml chloroformiger Vanadiumhydroxychinolatlösung (siehe unten) gibt man 1—20 μMol Alkohol und füllt mit Chloroform zu 10 ml auf. Man läßt 3 Std bei 30° C und photometriert dann bei 635 nm, wobei eine analog aufgestellte Eichkurve zur Auswertung herangezogen wird. — *3. Bestimmung von in organischen Lösungsmitteln gelösten Alkoholen.* Wenn der Alkohol in einem hochsiedenden Lösungsmittel vorliegt, versetzt man 5 ml Probelösung, die 5—50 μMol Alkohol enthalten kann, mit 5 ml nitrobenzolischer Vanadiumhydroxychinolatlösung, erhitzt 10 min auf 70° C und verfährt weiter wie unter *1.* Zur Aufstellung der Eichkurve verwendet man ein Gemisch aus Nitrobenzol und dem Lösungsmittel (1:1). — Ist der zu untersuchende Alkohol in einem niedrig siedenden Lösungsmittel gelöst, so versetzt man 5 ml in Chloroform gelöstes Reagens mit 5 ml Probelösung und arbeitet nach der Methode *2.* weiter. — *Vanadiumhydroxychinolatlösung.* Das Vanadiumhydroxychinolat (durch Fällung in essigsaurem acetathaltigem Medium hergestellt, mit Wasser gewaschen und aus Chloroform rekristallisiert) wird in Nitrobenzol bzw. Chloroform zu 1 μMol/ml gelöst und je Milliliter mit etwa 1 mg Hydroxychinolin versetzt. — Das zu verwendende *Chloroform* wird wie folgt gereinigt: 500 ml werden mit 100 ml 1 n Schwefelsäure, die 1 g Kaliumchromat enthält, geschüttelt. Die organische Phase wird mit 100 ml 1 n Natronlauge, danach 4mal mit dest. Wasser gewaschen und in einer dunklen Flasche kühl aufbewahrt.

[1] Talanta (London) **5**, 162—167 (1960). Lab. Anal. Chem., Fac. Sci., Nagoya Univ., Nagoya (Japan). H. GARSCHAGEN

Die chromatographische Trennung von n-Butylalkohol und Isooctylalkohol in Form ihrer 3,5-Dinitrobenzoate beschreibt T. G. LIPINA[1]. Die getrennten Dinitrobenzoate können auf Grund der Janovsky-Reaktion mit Aceton und Lauge photometrisch bestimmt werden. Die blauviolette Färbung, die bei 575 nm gemessen wird, folgt dem Lambert-Beerschen Gesetz. Die Eichkurven von Äthyl-, n-Butyl- und Isooctylalkohol liegen nahe beieinander, die Eichkurve von Methylalkohol verläuft steiler. Die Empfindlichkeit der Methode beträgt 5 μg. — *Ausführung.* Die chromatographische Trennung erfolgt mit Hilfe der Technik der „Oberflächenchromatographie" nach J. E. MEINHARD und N. F. HALL[2]. Dazu werden 40 g (mit Salpeter- und Salzsäure gewaschenes und bei 100—120° C getrocknetes) Silicagel (Korngröße $< 0{,}25$ mm) mit 100 ml 0,05%iger methanolischer Lösung von Rhodamin 3 Ž gemischt, in einem Büchner-Trichter vom Farbstoffüberschuß getrennt und bei 100—120° C getrocknet. 19 g des gefärbten Silicagels, 1 g Kartoffelstärke und 36 ml Wasser werden 3 min im Wasserbad auf 85° C erhitzt, die erhaltene Paste wird in 2 mm dicker Schicht auf eine Glasplatte von 15 × 220 mm aufgetragen und bei 100—120° C getrocknet. Das zu untersuchende Gemisch der 3,5-Dinitrobenzoate der Alkohole wird in einer Menge von 10—200 μg in 0,5—1 ml Benzin

(Siedegrenzen 85—110°C, durch Behandeln mit Schwefelsäure von aromatischen Beimengungen befreit) gelöst und auf einen der auf 80°C erwärmten Glasstreifen 1 cm vom unteren Rand entfernt aufgetragen. Die Streifen werden hierauf in Zylinder von 24—25 cm Höhe und 2,5 cm ∅ eingestellt, die als Laufmittel eine 10%ige Lösung von Äther in dem Benzin enthalten. Die Trennung erfordert je nach Zahl der Bestandteile 20—30 min bei einer Laufstrecke von 14—16 cm. Zur Sichtbarmachung der Flecken beobachtet man im filtrierten UV-Licht (320—380 nm), wobei die Dinitrobenzoate als braune Flecken auf gelb fluorescierendem Untergrund erscheinen. Die R_f-Werte für Methyl-, Äthyl-, n-Butyl- und Isooctylalkohol betragen 0,07—0,11, 0,17—0,2, 0,26—0,32 bzw. 0,45—0,5. Zur quantitativen Bestimmung kann man die Zonen ausschneiden, mit 3 ml Äther in 1 ml-Portionen eluieren und in der Lösung auf Grund der Janovsky-Reaktion wie oben angegeben photometrieren. Die Analysenfehler betragen etwa 20%.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 55—56 (1960) [Russisch]. Inst. f. Arbeitshygiene u. Berufskrankh., Gorki (UdSSR). — [2] Analyt. Chemistry **21**, 185 (1949); **22**, 344 (1950); vgl. diese Z. **136**, 37 (1952). A. Kurtenacker

Über die Bestimmung ungesättigter Aldehyde mit Bromchlor als Maßlösung berichten K. Burger und E. Schulek[1] im Anschluß an frühere Veröffentlichungen[2]. Das elektrophile Bromchlor reagiert sehr schnell mit der nucleophilen Doppelbindung, kann aber die ebenfalls nucleophile Aldehydgruppe nicht oxydieren. Die Versuche beziehen sich auf *Acrolein, Crotonaldehyd und Zimtaldehyd.* — *Ausführung.* Man bringt in einen Bromierungskolben eine Menge des zu untersuchenden Aldehyds, die 3—20 ml 0,1 n Bromchlorlösung[3] äquivalent ist. Man fügt dann so viel von dieser Maßlösung (zunächst ohne die Salzsäure) zu, daß ein Überschuß von mindestens 5%, aber nicht mehr als 100% vorhanden ist. Nachdem man die Flasche durch den Hahntrichter evakuiert hat, läßt man die noch fehlende 20%ige Salzsäure in den Kolben fließen, gibt nach 5 min 10 ml 5%ige Kaliumjodidlösung zu und titriert das frei gewordene Jod mit 0,1 n Thiosulfatlösung. Bei in Wasser unlöslichen Aldehyden, z. B. Zimtaldehyd, arbeitet man in äthanolischer Lösung, muß dann allerdings, da auch Äthanol durch BrCl allmählich angegriffen wird, mit einem möglichst geringen BrCl-Überschuß und einer möglichst kurzen Einwirkungszeit das Auslangen finden. 1 ml 0,1 n Bromchlorlösung entspricht 2,803 mg Acrolein, 3,5045 mg Crotonaldehyd bzw. 6,6075 mg Zimtaldehyd. Der Bestimmungsfehler beträgt ±0,5%.

[1] Talanta (London) **7**, 46—50 (1960). Inst. anorg. anal. Chem., Univ. Budapest (Ungarn). — [2] Siehe u. a. Burger, K., u. E. Schulek: diese Z. **172**, 98 (1960). — [3] Schulek, E., u. K. Burger: Talanta **1**, 219 (1958); vgl. diese Z. **169**, 378 (1959). A. Kurtenacker

Eine quantitative papierchromatographische Methode zur Bestimmung der niederen Fettsäuren entwickelt Y. Ueno[1] *bei Stoffwechseluntersuchungen an Ascaris lumbricoides var. suis.* Die Bestimmungsgrenze liegt bei 0,5 μg/ml. — *Ausführung.* Die Spulwürmer werden mit warmer Kochsalzlösung gewaschen und dann in 200 ml Locke-Ringer-Lösung, die 10 E Penicillin, 50 μg Streptomycin und 20 μg Essigsäureanhydrid/ml enthält, gebracht. Nach 24 Std analysiert man die perienterale Flüssigkeit und das Inkubationsmedium. Man extrahiert die zu untersuchende Lösung mit Äther und setzt dem Ätherextrakt so lange eine ätherische Lösung von Diazomethan (siehe unten) zu, bis die Stickstoffentwicklung aufgehört hat und eine Gelbfärbung auftritt. Man läßt 15 min bei Zimmertemperatur stehen, gibt 2 ml methanolische Hydroxylaminlösung (2 n $NH_2OH \cdot HCl$-Lösung vor Gebrauch mit konz. Kalilauge neutralisieren) zu und erwärmt 30 min unter Rückfluß auf 90°C (Wasserbad). Nach dem Abkühlen versetzt man die Lösung mit 2 Tr. konz.

Salzsäure, filtriert, füllt mit Äthanol auf ein entsprechendes Volumen auf und verwendet 0,05 ml der Lösung zur Chromatographie. Man chromatographiert aufsteigend auf Toyo-Papier 53 (40 × 40 cm) 10—15 Std mit entweder Butanol-3 n Essigsäure (1:1) (Trennung der C_1-C_3-Säuren) oder Benzol- 60% ige Ameisensäure (1:1) (Trennung der C_3-C_9-Säuren). Nach der Chromatographie schneidet man die Flecke aus, eluiert sie mit 10 ml 0,5%iger Natriumacetatlösung und setzt dem Eluat erst 0,2 ml 1%ige Sulfanilsäure in 25%iger Essigsäure, dann 2 Tr. 0,1 n Jodlösung in Eisessig zu. Man läßt einige Minuten stehen, entfernt überschüssiges Jod durch Zugabe von 0,1 n Natriumthiosulfatlösung und gibt dann 1 Tr. 0,3%ige x-Naphthylaminlösung in 30%iger Essigsäure zu. Man füllt mit 0,1 m Acetat-Salzsäure-Puffer vom p_H 3 auf 20 ml auf und mißt nach 10 min die Extinktion in 1 cm-Küvetten bei 515 nm. — *Ätherische Lösung von Diazomethan.* Man stellt Nitrosomethylharnstoff her[2] und zersetzt diesen mit Alkali in Äther.

[1] J. Biochemistry 48, 161—168 (1960). Dep. of Pharmacol., Fac. of Med., Univ., Tokyo (Japan). — [2] Amstutz, E. D., u. R. R. Meyers: Organic Synthesis II, 616 (1951). Ursula Baumann

Reduzierende Zucker, Uronsäuren und ähnliche Verbindungen bestimmen G. Jayme und G. Hahn[1] nach Trennung mittels *Glasfaserpapierchromatographie*[2] ohne besonderen apparativen Aufwand mit einer Genauigkeit von besser als ±5% durch Titration mit Dichromat. Dabei wird die im imprägnierten Glasfaserpapier nach der Trennung befindliche Substanz ohne Elution direkt mit dem Glasfaserpapier oxydiert. — *Arbeitsweise.* Glasfaserpapier zur Chromatographie (Schl. & Sch.) wird in 18 cm breite und etwa 50 cm lange Streifen geteilt und etwa 15 min in Chromschwefelsäure eingelegt; in fließendem Wasser wird bis zur Säurefreiheit gewaschen und mit dest. Wasser 2mal gespült. So gereinigte Blätter sind mechanisch sehr empfindlich und müssen vor organischem Staub sorgfältig geschützt werden. Das Puffergemisch, mit dem die Papiere vor Gebrauch imprägniert werden, wird vorteilhaft nach Konzentration und p_H dem untersuchten Substrat und dem verwendeten Lösungsmittel angepaßt (für Zucker 0,1 m Lösungen von Phosphorsäure und Na_2HPO_4 zu p_H 5,0 gemischt, für Uronsäuren Phosphatpuffer p_H 7,5). Nach sorgfältigem Trocknen an der Luft erfolgt Auftragen mittels Mikropipetten oder Blutsenkungsröhrchen. Als Laufmittel für Zucker dient: Butanol-Aceton-Wasser (40:50:10); für Uronsäuren Butanol-Acetamid-Wasser-Eisessig (150:25:25:1 in g). Nach Verteilung und sorgfältiger Trocknung werden vom Chromatogramm auf einer sehr sauberen Unterlage die beiden äußeren, etwa 4,5 cm breiten Streifen abgetrennt und mit Anilinphthalat darauf die Flecken der Komponenten sichtbar gemacht. Durch Anlegen der Seitenstreifen an den Mittelteil des Chromatogramms findet man leicht den Ort der interessierenden Komponente. Dort wird ein genügend großes Stück Glasfaserpapier (mit etwa 0,5 mg Substanz) mit der Präpariernadel aus dem Chromatogramm getrennt. Ebenso wird ein Stück substanzfreies Glasfaserpapierstück, das vom Lösungsmittel durchflossen war, zur Bestimmung des Blindwertes herausgetrennt. In kleinen Erlenmeyer-Kolben werden die Glasfaserpapierstückchen mit einer ausreichenden Menge (2—3facher Überschuß) Dichromatlösung (siehe unten) aus einer Mikrobürette bedeckt und mit einem Uhrglas verschlossen 60 min im Wasserbad auf 95° C erhitzt. Nach Abkühlen wird der Inhalt der Kölbchen mit 50 ml dest. Wasser in Titrationsbecher übergespült, mit je 5 ml 5%iger Kaliumjodidlösung (jodfrei!) versetzt und nach genau 2 min mit 0,01 n Thiosulfatlösung gegen Stärke zurücktitriert. Zu jeder Eichung wird eine frische 2%ige Lösung von Glucose oder Glucuronsäure hergestellt, und hiervon werden 30—50 µl auf ein Glasfaserpapierstückchen aufgetragen. Dieses wird wie ein Chromatogramm getrocknet und behandelt; aus dem Dichromatverbrauch ermittelt

man den Titer der Dichromatlösung. Letztere ist 0,05 n bzw. 0,01 n an Kaliumdichromat und 70 Gew.-%ig an Schwefelsäure. Wird diese Lösung nach dem Ansetzen 30 min auf 70—80° C gehalten, so bleibt der Titer bei Beachtung der üblichen Vorsichtsmaßnahmen 3 Tage konstant.

[1] Angew. Chem. **72**, 520—522 (1960). Inst. f. Cellulosechem. mit Holzforschungsstelle, T.H. Darmstadt. — [2] JAYME, G., u. H. KNOLLE: Angew. Chem. **68**, 243 (1956); vgl. diese Z. **154**, 300 (1957). R. FRESENIUS

Die Trennung und Charakterisierung von Inositphosphorsäureestern mittels Gradientelution an Ionenaustauschern gelingt J. SCHORMÜLLER und G. BRESSAU[1] bei der Untersuchung von enzymatischen und chemischen Hydrolysaten der Inosithexaphosphorsäure (IHP). Dabei zeigt sich, daß die für die Elution der IHP und ihrer enzymatischen Abbauprodukte notwendige HCl-Konzentration proportional dem Quadrat der Phosphorgruppenanzahl im Inositmolekül zunimmt. Sie folgt der Beziehung $0{,}02\,n \cdot a^2$, wobei a die Anzahl der Phosphorsäuregruppen im Inositmolekül angibt. — *Arbeitsweise* zur Trennung der Inositphosphate. Eine Säule (20 × 1 cm) wird mit 15 ml Dowex 2 (200—400 mesh, Chloridform, Gesamtkapazität etwa 21 mval) gefüllt und mit 2 ml einer wäßrigen Lösung beschickt, die insgesamt etwa 2 mval an IHP-Hydrolyseprodukten enthält (etwa 1 g, bezogen auf Na-Phytat). Zur Gradientelution wird das Mischgefäß mit 200 ml 0,01 n Salzsäure. das Vorratsgefäß mit 0,05 n Salzsäure gefüllt; mittels eines Fraktionssammlers werden je 4 ml-Fraktionen gesammelt. Nach Fraktion 30 wird die Säure im Vorratsgefäß gegen 0,5 n Salzsäure, nach Fraktion 60 diese wiederum gegen 1 n Salzsäure ausgetauscht. Zur Schätzung des Phosphatgehalts der einzelnen Fraktionen wird jeweils 1 Tr. der Elutionsflüssigkeit auf Filtrierpapier (2045 b, g 1, Schl. & Sch.) gebracht, im Luftstrom getrocknet und nach Angaben von C. S. HANES und F. A. ISHERWOOD[2] mit Phosphatreagens besprüht. Nach dem Trocknen wird der Papierbogen mit ungefiltertem Licht einer Hg-Dampflampe bestrahlt. Während die Flecken der 0,01 n Salzsäure enthaltenden Fraktionen weiß bleiben, verursacht die etwa 0,02 n Salzsäure-Fraktion eine Blaufärbung auf dem Papier und zeigt damit die Elution von IMP an usw. Die einzelnen Inositphosphorsäuren erscheinen in der Reihenfolge IMP, PO_4^{3-}, IDP, ITrP, ITeP (1-ITeP), IPP, i-IPP, IHP. — Da die Trennung IMP-PO_4^{3-} hierbei noch unvollständig ist, empfiehlt sich hierfür folgendes Verfahren: Die wäßrige Lösung von Natriuminosit-monophosphat und Phosphat gibt man auf eine 15 ml Dowex 2-Säule (Acetatform) und wäscht mit Wasser nach. Das Mischgefäß wird mit 200 ml n Ameisensäure, das Vorratsgefäß mit 5 n Ameisensäure gefüllt, bei der Gradientelution werden 4 ml-Fraktionen gesammelt. Der Ester wird durch 2,1 n Ameisensäure, anorganisches Phosphat wird erst durch 3,8 n Ameisensäure von der Säule verdrängt. — Mit Hilfe der zuerst beschriebenen Gradientelution wird ferner nachgewiesen, daß bei saurer Hydrolyse (1 Std bei 110—115° C im Bombenrohr) von IHP neben einem Inositpentaphosphat auch ein Isomeres (i-IPP) entsteht, was bei enzymatischer Hydrolyse mit Phytase kaum der Fall ist.

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **113**, 387—395 (1960). Inst. f. Lebensmittelchem. u. -techn., Techn. Univ., Berlin. — [2] Nature (London) **164**, 1107 (1949). R. FRESENIUS

Für die colorimetrische Bestimmung reduzierender Zucker mit 3,6-Dinitrophthalsäure machen T. MOMOSE, Y. MUKAI und M. WATANABE[1] in Ergänzung einer früher veröffentlichten Arbeit[2] folgende Angaben: Man verwendet für die Aufstellung der Eichkurven aus verdünntem Alkohol umkristallisierte, bei 100° C getrocknete, schmelzpunktreine Zucker. Maltose und Rhamnose werden als Monohydrat eingesetzt. Die Entwicklung der Farbstoffe erfolgt nach der früher beschrie-

benen Technik[2]. Zur Invertierung von Rohrzucker versetzt man 10 ml der 0,1 bis 1%igen Lösung in Wasser mit 3 ml 0,1 n Salzsäure, erhitzt unter Rückfluß 30 min lang im siedenden Wasserbad, kühlt, neutralisiert mit 3 ml 0,1 n Natronlauge und ergänzt mit Wasser auf 1000 ml. Die Eichkurven entsprechen bei Vorlage von 10—100 μg der Zucker in 1 ml dem Beer-Lambert-Gesetz. Die Kurven für Xylose und Arabinose sowie die für Glucose, Fructose und Galaktose sind völlig übereinstimmend. Die Bestimmung von Rohrzucker neben Monosen ist möglich.

[1] Talanta (London) **5**, 275—278 (1960). Pharmac. Inst., Med. Fac., Univ. Kyushu, Fukuoka (Japan). — [2] Momose, T., A. Inaba, Y. Mukai u. M. Watanabe: Talanta (London) **4**, 33 (1960); vgl. diese Z. **179**, 399 (1961). K. Söllner

Die Chromatographie aromatischer Nitroverbindungen an Polyamid *(Polycaprolactam)* führen W. Grassmann, H. Hörmann und H. v. Portatius[1] aus. 0,1 bis 2,0 mg der Substanzen (*2,4-Dinitrophenylaminosäuren, 2,4-Dinitropeptide, Nitroderivate des Benzols, Anilins, Anisols* u. a.) werden in 0,5 ml Äthanol gelöst und auf Polycaprolactamsäulen (siehe unten) aufgebracht. Man chromatographiert mit Dimethylformamid-Eisessig-Wasser-Äthanol (5:10:30:20) oder (8:15:25:20) und fängt das Eluat im Fraktionssammler auf. Die meisten Verbindungen kann man colorimetrisch bei 366 nm, Nitrobenzol und 2,4-Dinitroanisol nach Zugabe von Natronlauge bei 290 nm, Trinitrobenzol in alkal. Lösung bei 436 nm bestimmen. — *Polycaprolactam.* Man verwendet Ultramid BM 228, monomerenarm, Siebgröße 0,02 mm (BASF, Ludwigshafen). Man schlämmt das Adsorbens in der verwendeten Entwicklungsflüssigkeit auf, rührt 3 Std und füllt die Säulen (9 mm ⌀, 300—400 mm lang) unter Druckluft.

[1] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **321**, 120—132 (1960). Max-Planck-Inst. f. Eiweiß- u. Lederforschg., München. Ursula Baumann

Die Beziehungen zwischen den Massenspektren und der Struktur aromatischer Alkohole und Phenole diskutieren T. Aczel und H. E. Lumpkin[1]. Untersucht werden *Benzylalkohol, 2 Xylylalkohole, 3 Dimethylbenzylalkohole, 2,4,5-Trimethylbenzylalkohol, 1,4-Phenyldicarbinol, o- und m-Kresol, 5 Dimethylphenole, Phenol, 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, Brenzcatechin, Resorcin* und *Hydrochinon. Benzylalkohol* und die Phenole zeigen einen starken Peak durch H-Abspaltung, homologe Alkohole zeigen ihn dagegen nicht. Bei substituierten Alkoholen ist der Peak (P-15) durch CH_3-Abspaltung stark, bei Benzylalkohol und dem nichtsubstituierten Di-Alkohol ist sehr gering. Für Alkohole sehr charakteristisch ist P-18 (HOH). Er ist besonders stark wenn eine Methylgruppe in o-Stellung zur OH-Gruppe steht. P-31 (CH_2OH) rührt von einer α-Spaltung her, die Intensität nimmt mit steigendem Mol-Gew. ab. Der Peak P-15 fehlt praktisch bei Phenol und Kresolen, tritt aber bei höheren Homologen auf. P-18 tritt bei Phenolen weniger stark in Erscheinung. P-28 und P-29 (CO und COH) sind dagegen für Phenol bzw. substituierte Phenole charakteristisch. Die Art der Bruchstücke läßt die Unterscheidung isomerer Verbindungen auf Grund der Massenspektren möglich erscheinen.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1819—1822 (1960). Manufact. Dept., Res. and Devel. Div., Humble Div., Humble Oil and Ref. Co., Baytown, Tex. (USA). J. Rasch

Über eine polarographische Kontrollmethode bei der Herstellung von Kontaktanthrachinon berichten Z. I. Fodiman und Ä. S. Levin[1]. Die Verunreinigungen des Anthrachinons bestehen aus Anthracen und Phthalsäureanhydrid. Außer den Verunreinigungen wird in unreinen Produkten auch das Anthrachinon bestimmt. — *Ausführung. Die Bestimmung von Anthrachinon* erfolgt in schwefelsaurer

Lösung oder in Pyridin-NH_4Cl-Lösung. Im ersten Fall versetzt man 2 ml der Lösung der Probe in konz. Schwefelsäure mit 12 ml Wasser und ergänzt mit Äthanol auf 100 ml. Dann entfernt man den Sauerstoff sorgfältig und polarographiert. Gemessen wird die Höhe der ersten Stufe auf dem Polarogramm (Halbstufenpotential $-0{,}5$ V). Bei der zweiten Methode arbeitet man in einer Grundlösung von 5,35 g NH_4Cl in 100 ml Wasser, mit Pyridin auf 1 Liter ergänzt. Die Einwaage der Probe wird in 100 ml Grundlösung gelöst. Auch hier ist die Höhe der ersten Stufe auf dem Polarogramm (Halbstufenpotential $-0{,}25$ V) der Anthrachinonkonzentration proportional. — *Die Bestimmung von Phthalsäureanhydrid* kann ebenfalls polarographisch erfolgen. Bei größeren Gehalten ist aber die alkalimetrische Bestimmung genauer: Man behandelt die Einwaage mit kochendem Wasser in kleinen Portionen bis zur vollständigen Entfernung des Anhydrids (Prüfung mit Methylrot), gibt 25 ml dest. Pyridin zur Lösung und titriert mit 0,5 n Natronlauge gegen Phenolphthalein als Indicator. Pyridin beschleunigt die Verseifung des Anhydrids. Auf 1 Mol Anhydrid werden 2 Mole Lauge verbraucht. — *Zur Bestimmung von Anthracen* behandelt man die Probe zunächst mit heißem Wasser zur Entfernung des Phthalsäureanhydrids. Der Rückstand wird getrocknet und dann mit 30 ml Benzol 30 min auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten filtriert man, wäscht mit Benzol und ergänzt das Filtrat mit Benzol auf 50 ml. 10 ml dieser Lösung werden mit 10 ml Benzol und 3 ml einer Lösung von 10,7 g $N(C_2H_5)_4J$ in 50 ml Wasser gemischt, mit Äthanol auf 50 ml verdünnt und polarographiert. Auf dem Polarogramm erscheinen 2 Stufen. Die erste entspricht dem Anthrachinon, die zweite, die gemessen wird, dem Anthracen.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 1088—1090 (1960) [Russisch]. Inst. f. org. Halbfabrikate u. Farben. O. Gautsch

Furazolidon und Nitrofurazon liefern nach H. P. Moore und C. R. Guertal[1] identische Polarogramme, wenn sie in Ammoniumcitrat-Dimethylformamidlösung an der Tropfelektrode ($t = 5$ sec) gegen die Bodenquecksilberelektrode polarographiert werden. Als einfache direkte Methode zur Bestimmung von Nitrofuranen in *Vieh- und Geflügelfutter* wird daher als Vorschrift angegeben: Das im Mörser zerstoßene Produkt, 5 g bei wenigstens 0,0063% Nitrofurangehalt, wird mit 20 ml Aceton in der Siedehitze extrahiert, der Extrakt durch eine grobe Glasfritte dekantiert und die Extraktion so oft wiederholt, bis der Extrakt farblos ist. Mit trockenem Luftstrom wird das Aceton dann verdunstet, mit 10 ml Dimethylformamid aufgenommen und zur vollständigen Auflösung 10 min sich selbst überlassen. Dann fügt man 10 ml Ammoniumcitratlösung (nach Off. Methods of Analysis, AOAC. Ausg. 8, Abschnitt 2. 17; auf das 2,5fache verdünnt) zu, läßt durch etwas Al_2O_3 in das Polarographiergefäß einlaufen, läßt 5 min trockenen Stickstoff durchperlen und polarographiert bei 24° C von $-0{,}15$ bis $-0{,}90$ V. Der Diffusionsstrom bei $-0{,}90$ V ist der Konzentration linear proportional. Es wird mit Furazolidon-Eichpolarogrammen ausgewertet. Im Vergleich zur colorimetrischen Bestimmung werden etwas niedrigere Werte erhalten, die Differenz wird jedoch auf den bei colorimetrischen Messungen größeren Fehler zurückgeführt.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 308—309 (1960). Ohio Dept. Agric. Labs., Reynoldsburg, Ohio (USA). K. Cruse

Zur Identifizierung und Unterscheidung von Piperazin, Pyrazin, Pyridazin und Pyrimidin durch Mikrokristallfällung wird von B. Berisso[1] folgende Arbeitsweise beschrieben: Auf einen Objektträger gibt man einen Tropfen einer 0,1%igen Lösung der betreffenden Substanz und dicht daneben einen Tropfen einer 2%igen Phosphor-

molybdänsäurelösung. Durch einen zugespitzten Glasstab wird ein Kontakt zwischen beiden Lösungen hergestellt und die Diffusion ermöglicht. Man bedeckt mit einem Deckgläschen und beobachtet unter dem Mikroskop. *Piperazin* ergibt farblose, durchsichtige, polyedrische besonders quadratische Kristalle ohne scharfe Grenzlinien, die Reaktion läßt sich bis zu einer Verdünnung von 1:5000 durchführen. *Pyrazin* ergibt polyedrische, besonders oktaedrische Kristalle von gelbgrüner Farbe (bis zu einer Verdünnung von 1:10000). *Pyridazin* ergibt einen milchigen Niederschlag, der unter dem Mikroskop kleine quadratische Kristalle mit dunklem Rand zeigt (Grenzverdünnung 1:4000). *Pyrimidin* ergibt polyedrische, besonders oktaedrische Kristalle und gut geformte Würfel; die Empfindlichkeit beträgt 1:2000.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 898—901. Instituto de Investigaciones Microquimicas de la Universidad Nacional del Litoral, Rosario (Argentinien).

IRMGARD PEITZER

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Weinuntersuchung. *Geringste, im Wein vorhandene natürliche Thalliummengen* bestimmen H. ESCHNAUER und R. NEEB[1] mit einem früher veröffentlichten[2] voltammetrischen Verfahren. In 50—100 ml Wein lassen sich nach Zerstören der organischen Substanz mit Schwefelsäure-Perhydrol und einer Äther-Bromid-Extraktion noch bis zu $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ µg Thallium (d. i. etwa 10^{-9} %) bestimmen. Die auf diese Weise ermittelten Thalliumgehalte einiger Weine liegen zwischen 0,056 bis 0,684 µg/l. Das Analysenverfahren ist auch zur Bestimmung des Thalliums in anderen organischen Substanzen brauchbar. — *Arbeitsweise.* 50—100 ml Wein werden in einem weithalsigen Quarz-Kjeldahlkolben zur Vermeidung von Schaumbildung mit einigen Tropfen Dodecylalkohol versetzt und bis auf wenige Milliliter eingeengt. Die organische Substanz wird mit konz. Schwefelsäure und Perhydrol oxydiert, bis der Rückstand vollkommen farblos und frei von überschüssiger Schwefelsäure ist. Nach Zusatz von 20—30 ml 1 n Bromwasserstoffsäure und Brom bis zur Gelbfärbung wird mehrmals mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wird vorsichtig in hohen Quarzbechergläsern eingedampft. Es hinterbleibt dabei meist eine dunkle Kruste von organischen Rückständen, die man durch Erhitzen mit 1—2 Tr. konz. Schwefelsäure und mehrmaligen Zusatz von Perhydrol zerstört. Die schließlich klare und farblose Lösung wird mit Grundlösung (0,02 m ÄDTE-Lösung) aufgenommen, worauf die vorhandene Schwefelsäure mit Natronlauge neutralisiert wird. Ist die Lösung immer noch schwach gefärbt, so ist die voltammetrische Bestimmung des Thalliums überhaupt nicht oder nur mit großen Fehlern möglich. Man überführt die Lösung in ein kleines Meßkölbchen (3,5 ml) und füllt mit Wasser zur Marke auf. Ein konstantes Volumen von 1 ml der Thalliumhaltigen Grundlösung wird in der Elektrolysezelle[2] 30 min bei 1,3 V elektrolysiert. Dabei ist während dieser Zeit auf gleichmäßiges Rühren zu achten. Nach Beendigung der Elektrolyse läßt man durch Einschalten des Spannungserzeugers die Spannung auf etwa 0 V absinken und registriert mit dem Spiegelgalvanometer die Strom-Spannungskurve. Die Höhe der Spitzenströme ist dem Thalliumgehalt der Lösung proportional.

[1] Z. Lebensmitt.-Unters.- u. Forsch. **112**, 275—280 (1960). Anorg.-Chem. Inst. Univ. Mainz. — [2] NEEB, R.: diese Z. **171**, 321 (1959). R. FRESENIUS

Zur Eisenbestimmung in Weinen entwickelt L. NYKÄNEN[1] 2 Methoden. Die erste ist eine Austauschermethode, bei der der mit 0,3—0,5 Mol/l Salzsäure versetzte Wein durch eine Kationenaustauschersäule gegeben wird. Dabei werden alle im

Wein vorhandenen Komplexverbindungen abgebaut, und das Eisen wird quantitativ adsorbiert. Die zweite Methode ist ein Naßverbrennungsverfahren, wobei die organischen Verbindungen des Weines mit konz. Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid zerstört werden. In beiden Fällen wird die Endbestimmung mit 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin spektrophotometrisch durchgeführt. Der molare Extinktionskoeffizient beträgt beim Absorptionsmaximum von 531 nm in wäßrigem Alkohol 21 700, in Chloroform-Alkohol 22 200. Beide Methoden ergeben im Mittel die gleichen Eisenwerte, jedoch ist die Grundstreuung des Ionenaustauscherverfahrens wesentlich kleiner. Das Ionenaustauscherverfahren gibt bei einer mittleren Abweichung der Einzelbestimmung von 2,9% (3 s) gleichmäßigere Werte, während für das Naßverbrennungsverfahren eine Schwankungsbreite von 11% erhalten wird. Kupfer stört an sich etwas; da in Weinen jedoch Kupfer nur in kleinen Mengen vorhanden ist, wird der Fehler immer kleiner als 1% sein. — *Arbeitsweise. Ionenaustauscherverfahren.* Eine Mischung von 50 ml Rotwein mit 5 ml 3 n Salzsäure oder 100 ml Weißwein mit 10 ml Salzsäure läßt man mit einer Geschwindigkeit von 1—2 ml/min durch eine Säule (12 × 110 mm) laufen, die mit Dowex 50 X 8 (50—100 mesh, Fluka A.G.) gefüllt, mit 100 ml 3 n Salzsäure behandelt und mit ionenfreiem Wasser neutral gewaschen ist. Man wäscht die Probe mit 200 ml Wasser ein und eluiert dann mit 3 n Salzsäure bei 2 ml/min. Genau 100 ml fängt man in einem Meßkolben auf. 4 ml davon werden in einem 25 ml-Meßkolben mit 7 ml 24%iger Natriumacetatlösung (p_H 4), 1 ml 10%iger Hydroxylaminhydrochloridlösung und 0,5 ml 0,01 m alkoholischer 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolinlösung versetzt und mit 94%igem Alkohol aufgefüllt. Dann mißt man im Beckman-Spektrophotometer, Modell DU, in 1 cm-Küvetten die Extinktion. — *Naßverbrennungsverfahren.* In einem 25 ml-Kjeldahl-Kolben werden 15 ml Rotwein oder 2 mal 15 ml Weißwein elektrisch zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit 3 ml konz. Schwefelsäure 30—45 min gekocht, tropfenweise mit 1—2 ml 30%igem Wasserstoffperoxid versetzt, aufgekocht und mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. 20 ml davon werden in einem Becherglas aus einer Bürette mit 24%iger Natriumacetatlösung auf p_H 4 gebracht, mit 3 mal 10 ml Wasser in einen Scheidetrichter übergeführt und mit 1 ml 10%iger Hydroxylaminhydrochloridlösung und 0,5 ml Diphenylphenanthrolinlösung 3 min geschüttelt. Nach Zusatz von 5 ml Chloroform wird wiederum 3 min geschüttelt. Das Chloroform wird in einen 25 ml-Kolben abgelassen. Diese Behandlung wird noch 3 mal wiederholt und der Meßkolben dann mit Alkohol zur Marke aufgefüllt. Die Extinktion wird wie oben gemessen. Die Eichkurven sind für 0—1,2 mg/l Fe gerade. In den untersuchten Weinen werden Gehalte von 2—12 mg/l festgestellt.

[1] Z. Lebensmitt.-Unters. u. Forsch. **114**, 181—189 (1961). Forsch.-Lab., Staatl. Alkoholmonopol (Alko), Helsinki (Finnland). MARGOT ZIMMERMANN

Für den Nachweis von Saccharose in Weinen und speziell in Dessertweinen hat H. KONRAD[1] eine papierelektrophoretische Methode ausgearbeitet. Das Verfahren ist den amtlichen polarimetrischen und gravimetrischen Methoden sowie auch der papierchromatographischen Technik an Schnelligkeit weit überlegen. Innerhalb von 4 Std lassen sich noch 1—2 g/l Rohrzucker sicher nachweisen. Glucose, Fructose, Xylose und Arabinose wandern anodisch und stören den Nachweis nicht. — *Ausführung.* 0,02 ml Probe werden strichförmig auf 4 cm breiten Papierstreifen (Schl. & Sch. 2043 b oder WF 11 des VEB Spezialpapierfabrik Niederschlag/Erzgeb.) aufgetragen. Die Streifen werden mit 0,2 m Borsäure-Natriumhydroxid-Pufferlösung, p_H 7,7, getränkt und 4 Std bei 240 V der Elektrophorese unterworfen. Nach dem Trocknen werden sie mit Nachweisreagentien besprüht und im Trockenschrank erwärmt. Bei Anwendung einer Mischung von 10 ml einer 0,2%igen Naphthoresorcinlösung in Aceton mit 1 ml 3 n Phosphorsäure erscheint Saccharose rotbraun,

Glucose hellblau, Fructose braun, bei Anwendung einer Lösung von 0,3 g p-Aminohippursäure und 5,0 g Phthalsäure in 100 ml Äthanol geben alle 3 Zucker braune Flecken. Diese letzten Farben verändern sich nicht und sind lange haltbar.

[1] Nahrung **4**, 528—532 (1960). Inst. Lebensmittelchemie, Magistrat Groß-Berlin. MARGOT ZIMMERMANN

Zur Bestimmung des Methanolgehaltes im Sprit mit Chromotropsäure wird von L. UINO und T. SALO[1] die von E. BREMANIS[2] beschriebene Methode in einigen Punkten präzisiert. Als Erhitzungstemperatur wird 100° C und als Reaktionszeit bei der Farbentstehung 30 min ausgewählt. Vor der photometrischen Messung werden die Proben in 2 Stufen abgekühlt, zuerst 30 min bei 0° C und dann 1 Std bei Zimmertemperatur. — *Arbeitsweise.* Die zu untersuchende Spritprobe wird auf $5 \pm 0{,}05$ Vol-% verdünnt; 2 ml dieser Lösung werden in einem Neßler-Zylinder von maximal 12 ml Inhalt aus einer Pipette mit 5 ml Kaliumpermanganat-Phosphorsäurelösung[2] versetzt, gemischt und nach etwa 15 min 2 ml Oxalsäure-Schwefelsäurelösung[2] zupipettiert. Nach dem Umschütteln läßt man lose verschlossen stehen, bis die Lösung farblos geworden ist, schüttelt nochmals vorsichtig (CO_2 entweicht!) und füllt mit Wasser zu 10 ml auf. 2 ml der oxydierten Lösung werden in einem anderen Neßler-Zylinder (Inhalt mehr als 20 ml) mit 2 ml 1,5%iger wäßriger Chromotropsäurelösung sowie aus einer Bürette mit 16 ml 81%iger Schwefelsäure (3 + 1) versetzt und nach dem Mischen genau 30 min in einem siedenden Wasserbad erhitzt. Man kühlt 30 min in Eiswasser ab, läßt 1 Std bei Zimmertemperatur stehen und photometriert in 1- oder 3 cm-Küvetten bei 575 nm gegen Wasser. — Die leicht gekrümmten Eichkurven sind für die Konzentrationsbereiche 0—39 (1 cm-Küvette) bzw. 0—9,75 (3 cm-Küvette) mg Methanol/100 ml 5%ige Alkohollösung gültig.

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **113**, 129—134 (1960). Forschungslab., Staatl. Alkoholmonopol (Alko), Helsinki (Finnland). — [2] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **93**, 1 (1951); vgl. diese Z. **136**, 57 (1952). H. GARSCHAGEN

Speiseeis. *Eine Schnellmethode zur Saccharosebestimmung im Speiseeis* teilt L. REINHARDT[1] mit. In Anlehnung an Verfahren von H. THALER[2] und H. FINCKE[3] wird eine polarimetrische Methode empfohlen. Auf die Behandlung mit Bleiessig wird verzichtet, weil dabei etwas Zucker adsorbiert wird. Die Vorklärung wird mit benzinvergälltem Alkohol vorgenommen, wobei stets unverfälschte Ergebnisse erhalten werden. Der Faktor 0,962 für den vom Unlöslichen eingenommenen Raum der ersten Fällung wird von FINCKE[3] übernommen und mehrfach bestätigt. — *Arbeitsweise.* 50 g Speiseeis werden in einem 100 ml-Meßkolben mit benzinvergälltem Alkohol bei 20° C zur Marke aufgefüllt und durch ein Faltenfilter filtriert. Eine etwaige Trübung kann unberücksichtigt bleiben. 50 ml des Filtrats werden in einem 100 ml-Meßkolben mit 1 g Bariumhydroxid versetzt und 1 Std in einem Wasserbad von 70—80° C erwärmt. Nach dem Abkühlen füllt man mit 15%iger Essigsäure auf und filtriert erneut durch ein Faltenfilter. Trübe Lösungen werden noch einmal durch das gleiche Filter gegossen. Das Filtrat wird im 200 mm-Rohr bei 20° C polarisiert. Unter Verwendung des oben genannten Faktors erhält man c = g Saccharose/kg Eismasse = $\alpha \cdot 28{,}95$.

[1] Nahrung **4**, 533—536 (1960). — [2] Z. Unters. Lebensmittel **80**, 439 (1940). — [3] Z. Unters. Lebensmittel **50**, 351 (1925); Z. Lebensmittelunters. u. -Forsch. **93**, 88 (1951); vgl. diese Z. **76**, 67 (1929). MARGOT ZIMMERMANN

Die Trennung und quantitative Bestimmung von reduzierenden Zuckern in Eiskrem beschreiben T. C. CHOU und J. TOBIAS[1]. Sie verwenden ein absteigendes papierchromatographisches Verfahren unter Benutzung des Laufmittels

n-Butanol-Äthanol-Wasser (2:1:1)[2]. Die Laufzeiten sind sehr lang, aber es gelingt mit dieser Technik, ohne Vorbehandlung des Eiskrems praktisch alle vorkommenden Zucker auf einem Streifen zu trennen und zu identifizieren. Es werden 93—104% der Zucker wiedergefunden. — *Arbeitsweise.* Das geschmolzene Eis wird mit Wasser zu einer 30%igen Lösung verdünnt. Auf Whatman-Papier Nr. 1 (46 × 57 cm) werden 7,5 cm vom oberen Ende entfernt Flecken mit 3—5 mm Durchmesser auf die Startlinie aufgetragen und mit dem Föhn getrocknet. 1,8 cm oberhalb der Startlinie wird der Bogen umgeknickt und über einen Glasstab gehängt. Das Papier wird 6—24 Std mit dem lösungsmittelgesättigten Luftraum äquilibriert, anschließend wird 100—115 Std mit dem oben genannten Lösungsmittel chromatographiert und 1 Std im Luftstrom getrocknet. Jeden zweiten der Streifen, die vorher nach einem im Original angegebenen Schema auf dem Bogen angezeichnet worden sind, schneidet man nun heraus und besprüht mit Anilinphthalatlösung (siehe unten). Die Farbentwicklung ist nach 10—15 min langem Erhitzen im Luftstrom auf 136°C am besten. Aus den ungefärbten Streifen schneidet man nun die Flecken aus, schnitzelt sie und eluiert in einem 100 ml-Becherglas mit 25 ml Wasser 25 min unter Rühren mit einem Glasstab. Dann wird durch ein Filterröhrchen filtriert, in dem ein Glaswollepfropfen alle Papierfasern zurückhält. 2 ml des in einem 50 ml-Erlenmeyer-Kolben gesammelten Filtrats pipettiert man in ein Pyrex-Reagensglas (18 × 150 mm) und bringt im Vakuumofen bei 70—90°C zur Trockne. Nach dem Abkühlen löst man den Rückstand in 2 ml 27,5 n Schwefelsäure, gibt nach 10 min 4 ml Anthron-Reagenslösung (siehe unten) zu, erhitzt das Gemisch unter Bedecken mit einer Aluminiumfolie in einem Wasserbad 20 min auf 90°C, kühlt schnell 3 min in kaltem Wasser (4 ± 1°C) (die Zeiten müssen auf ±2 sec eingehalten werden) und temperiert 30 min auf 23 ± 5°C. Dann mißt man die Absorption in einem Coleman-Spektrometer Modell 11, bei 625 nm. Die Lösungen sind vor Sonnenlicht zu schützen. Es werden folgende Zucker bestimmt: *Fructose, Glucose, Galaktose, Sucrose, Maltose, Lactose* und höhere Zucker. Maltose und Lactose werden in höheren Konzentrationen nicht gut getrennt. Für diesen Fall ist ein Laufmittel aus Isopropanol-Pyridin-Wasser-Essigsäure (8:8:4:1) vorzuziehen. — *Anilinhydrogenphthalatlösung.* Man löst 0,93 g Anilin und 1,66 g Phthalsäureanhydrid unter Schütteln klar in 100 ml wassergesättigtem n-Butanol. — *Anthronlösung.* Man löst 0,16 g Anthron in 100 ml 27,5%iger Schwefelsäure und läßt 1 Std stehen. Die Lösung muß täglich frisch bereitet werden.

[1] J. Dairy Sci. **43**, 1031—1041 (1960). Dep. Food Technology, Univ. Urbana, Ill. (USA). — [2] Whistler, K. T., u. J. L. Hickson: Analyt. Chemistry **27**, 1514 (1955). Margot Zimmermann

Zur Bestimmung von Nordihydroguajaretsäure (NDGA) in Schweinefett wird nach B. A. J. Sedláček[1] die Lösung desselben in Petroläther mit 50%igem Methanol extrahiert. Die erhaltene Methanollösung reduziert in der Wärme eine gepufferte Silbernitratlösung, das ausgeschiedene Silber wird über das Nickelsalz komplexometrisch bestimmt. — *Arbeitsweise.* 20 g Schweinefett (mit etwa 0,01% NDGA) werden in ein Becherglas eingewogen, in 100 ml gereinigtem Petroläther (siehe unten) gelöst und in einen birnenförmigen 500 ml-Scheidetrichter übergeführt. Das Becherglas wird noch 2mal mit 25 ml gereinigtem Petroläther nachgespült, der ebenfalls in den Scheidetrichter gegeben wird. Bei der Analyse einer Probe mit ~0,1% NDGA werden entsprechend nur 2 g Fett eingewogen. NDGA wird aus petrolätherischer Lösung mit 50%igem Methanol (siehe unten) derart extrahiert, daß nacheinander 40, 30, 20 ml zugesetzt werden und der Scheidetrichter nicht geschüttelt, sondern vorsichtig 3 min umgekehrt wird. Jede Methanolphase wird durch ein Schl. & Sch.-Weißbandfilter in einen Erlenmeyer-Schliffkolben von 500 ml

filtriert. Zu den vereinigten methanolischen Filtraten werden 10 ml 0,3%ige $AgNO_3$- und 5 ml 10%ige Natriumacetatlösung gegeben, der Kolben wird mit einem Rückflußkühler verbunden und die Flüssigkeit genau 10 min zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen filtriert man reduziertes Silber (Schl. & Sch. Nr. 589, Weißband) ab. Zum Ausspülen des Kolbens benutzt man redest. Wasser. Das auf dem Filter gesammelte Silber wird in 7 ml warmer Salpetersäure (1:1) gelöst. Man wäscht mit 200 ml redest. Wasser nach und neutralisiert das Filtrat mit 10%igem Ammoniak (vorher orientierende Titration der Salpetersäure!). Dann werden 2 ml Pufferlösung (54 g NH_4Cl + 350 g konz. Ammoniak mit Wasser auf 1 l) 5 ml 0,5%ige $K_2[Ni(CN)_4]$-Lösung (siehe unten), 25 ml 0,005 m ÄDTA-Lösung und die erforderliche Menge Eriochromschwarz T zugesetzt. Nach der Durchmischung wird mit 0,005 m $ZnSO_4$-Lösung zurücktitriert. Eine entsprechende Blindprobe setzt man an, indem man an Stelle der methanolischen NDGA-Lösung 120 ml 50%iges Methanol verwendet. 1 ml 0,005 m ÄDTA-Lösung entspricht 0,318 mg NDGA (empirischer Faktor). Es empfiehlt sich, die Einwaage so zu halten, daß 0,5—3,0 mg NDGA in den Ansatz kommen. Da das Silbernitrat auch von anderen Antioxydantien reduziert wird, eignet sich diese Methode nicht für Mischungen derselben mit NDGA. — Die Bestimmung läßt sich auch indirekt durchführen, indem man in der Lösung, die nach Abfiltrieren des reduzierten Silbers anfällt, den Silbergehalt nach der beschriebenen Arbeitsweise bestimmt. Die Neutralisation mit Ammoniak ist dann nicht erforderlich. *Darstellung der 0,5%igen $K_2(Ni[CN]_4)$-Lösung* nach R. Přibil[2]. 20 g $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ löst man in 50 ml Wasser und gibt unter Mischen nach und nach 20 g festes KCN hinzu. Nach Zusatz von 100 ml Äthanol wird das ausgeschiedene K_2SO_4 abgesaugt und das Filtrat fast bis zur Trockne eingedampft. Es entsteht ein zäher kristalliner Brei, der mit 50 ml Äthanol durchgemischt, kalt filtriert und 2 mal mit 3 ml Äthanol ausgewaschen wird. Die feinen nadelförmigen Kristalle werden auf eine große Fläche ausgebreitet und einige Tage der Wirkung staubfreier Luft ausgesetzt, wodurch die letzten Spuren des Cyanids in Carbonat übergeführt werden. Das entstandene Produkt hat die stöchiometrische Zusammensetzung Ni:CN = 1:4. — *Gereinigter Petroläther.* In einem 2 l-Scheidetrichter wird 1 l Petroläther mit 50 ml konz. Schwefelsäure vermischt und gut durchgeschüttelt. Diese Reinigung wird so oft wiederholt, bis die Schwefelsäureschicht nur noch schwach gelblich ist. Nach der letzten Abtrennung der Säure wird der Petroläther 2 mal mit 50 ml 1%iger KOH-Lösung und 2 mal mit 50 ml Wasser durchgeschüttelt. Der auf diese Weise gereinigte Petroläther wird in einen Schliffkolben abgelassen, mit wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet und destilliert. Man benutzt die Fraktion, die bis 60° C überdestilliert. — *Gereinigtes Methanol.* 1 l abs. Methanol wird unter Zusatz von 8 g KOH und 5 g gepulvertem Aluminium in einem Kolben 1 Std am Rückflußkühler erhitzt, das Methanol dann in einen Destillationskolben übergeführt und destilliert.

[1] Fette, Seifen, Anstrichmittel **62**, 669—672 (1960). Inst. Ernährungsforsch. Prag (ČSSR). — [2] Komplexony v chemické analyse, Nákladatelství Čsl. akademie věd, Praha 1957, S. 300. R. Fresenius

Die komplexometrische Semimikrobestimmung von Butylhydroxyanisol (BHA) in Schweinefett nach B. J. L. Sedláček[1] beruht auf dem gleichen Prinzip wie die von ihm früher angegebene Methode[2] zur Bestimmung von Nordihydroguajaretsäure (NDGA). Das Antioxydans reduziert Silbernitratlösung, das ausgeschiedene Silber wird nach Auflösen komplexometrisch bestimmt. Zur Abtrennung von etwa gleichzeitig anwesendem NDGA wird von der Tatsache Gebrauch gemacht, daß sich NDGA mit 50%igem Methanol extrahieren läßt, BHA dagegen nicht. — Bei Anwesenheit von *BHA allein* extrahiert man die Lösung von 20 g Schmalz in 150 ml Petroläther mit 76%igem Äthanol durch mechanisches

Schütteln. Die weitere Arbeitsweise ist die gleiche wie früher angegeben[2], nur mit dem Unterschied, daß man die gepufferte Silbernitratlösung 15 min lang einwirken läßt und erst nach 30 min filtriert. Zur Titration benützt man eine 0,002 m Komplexonlösung und Zinksulfatlösung. Als Blindprobe dienen 120 ml 76%iges Äthanol. — Liegen *NDGA und BHA nebeneinander* vor, so behandelt man die Lösung von 20 g Schweinefett in 150 ml Petroläther vorsichtig im Scheidetrichter mit 5mal 30 ml 76%igem Äthanol jeweils 3 min lang. Die Bestimmung von NDGA erfolgt wie früher angegeben. Zur Isolierung von BHA wird dann die Petrolätherlösung mit 5mal je 30 ml 76%igem Äthanol je 5 min behandelt, worauf man wie oben weiterarbeitet. Zur Berechnung von BHA in Milligramm/100 g Fett multipliziert man den Verbrauch an ÄDTA-Lösung (0,002 m) mit dem Faktor 1,72, zur Berechnung von NDGA mit dem Faktor 0,636.

[1] Fette, Seifen, Anstrichmittel **62**, 1041—1044 (1960). Inst. Ernährungsforsch., Prag (ČSSR). — [2] Sedláček, B. A. J.: Fette, Seifen, Anstrichmittel **62**, 669 1960); vgl. das vorstehende Referat. L. Acker

Die colorimetrische und elektrophoretische Bestimmung von Glutaminsäure in Gegenwart von β-Aminobuttersäure beschreibt P. Linko[1]. Außerdem wird die *Glutaminsäure-decarboxylase-Aktivität im Mehl* bestimmt, die ein Maß für die Qualitätsminderung in gelagertem Mehl ist. — *Colorimetrische Bestimmung der Glutaminsäure.* In ein Reagensglas, das die Säure in Wasser oder 70%igem Alkohol bis 0,01 m gelöst enthält (0,5 ml), pipettiert man 1 ml 2,5 m alkoholische (alle alkoholischen Lösungen werden mit 95%igem Äthanol angesetzt) Citronensäurelösung, 1 ml 80%ige alkoholische Phenollösung (die Lösung wird vor Gebrauch 20 min mit Amberlit IR-120 [H^+] zur Entfernung von Ammoniak geschüttelt), 1 ml ammoniakfreies Pyridin (das 2% 0,01 m wäßrige Natriumcyanidlösung enthält) und 0,2 ml 5%ige alkoholische Ninhydrinlösung. Man schüttelt um, erwärmt die Probe 30 min auf 60° C, verdünnt mit 60%igem Äthanol auf 100 ml und mißt die Extinktion sofort bei 570 nm. — *Zur colorimetrischen Bestimmung der Glutaminsäuredecarboxylase* vermahlt man unmittelbar vor dem Versuch 2 g der Mehlprobe 2 min in einem Mixer. 1 g des Materials schüttelt man 30 min bei 27° C mit 5 ml 0,01 m Glutaminsäurelösung in 0,067 m Phosphatpuffer (p_H 5,8). Man zentrifugiert 15 min bei 2100 U/min und verdünnt 2 ml der überstehenden klaren Lösung mit 95%igem Äthanol auf 10 ml. Man zentrifugiert nochmals 5 min bei 2100 U/min und bestimmt die Glutaminsäure wie oben beschrieben in einer 250 µl-Probe, die man mit ammoniakfreiem Wasser (1:1) verdünnt. Nach der Ninhydrinreaktion verdünnt man hier mit 60%igem Äthanol auf 10 ml, statt auf 100. Daneben mißt man eine Probe, der man statt Glutaminsäure Pufferlösung zugesetzt hat. — *Zur elektrophoretischen Bestimmung der Glutaminsäuredecarboxylase* bereitet man die Mehlprobe auf, wie vorstehend beschrieben. Nach dem zweiten Zentrifugieren entnimmt man 50 µl der überstehenden Lösung und trägt sie strichförmig auf ein Spinco-Filter 300-028 auf. Man elektrophoresiert 90 min bei 400 V mit 0,025 m Kaliumhydrogenphthalatlösung (p_H 4,0) als Puffer. Man trocknet den Streifen bei 60° C, besprüht mit einem Ninhydrin-Kupfer-Reagens[2] und wertet sie in einem Spinco-Analytrol-Gerät bei einer Spaltbreite von 1,5 mm mit einem 500 nm-Filter aus.

[1] Suomen Kemistilehti, B **33**, 145—149 (1960). Kansas Agric. Exp. Station, Manhattan, Kans. (USA). — [2] Linko, P.: Ann. Acad. Sci. Fennicae, A II **98**, 69 (1960). Ursula Baumann

Zur Bestimmung von Butylhydroxyanisol (BHA) und Butylhydroxytoluol (BHT) in Kartoffelflocken haben V. J. Filipic und C. L. Ogg[1] die Methode von C. Anglin, J. Mahon und R. Chapman[2], die für Speiseöle entwickelt wurde,

modifiziert. Man bestimmt BHA durch die Reaktion mit 2,6-Dichlorchinonchlorimid, wobei sich Indophenole von charakteristischer blauer Farbe bilden. Die Gesamtmenge der Antioxydantien wird nach der Emmerie-Engel-Methode erfaßt, indem man das aus Eisen(III)-salzlösung durch Reduktion entstandene Fe^{2+} mit Dipyridyl bestimmt. Bei der Isolierung der beiden Substanzen aus den Flocken durch Wasserdampfdestillation muß auf die Anwesenheit von SO_2 Rücksicht genommen werden. Man destilliert daher aus einer Aufschlämmung von MgO, das genügend basisch ist, um SO_2 zu binden, aber nicht so basisch, daß es die Phenole festhalten könnte. Wegen der Empfindlichkeit der Reaktionen gegenüber Licht und Temperatur sind die Bedingungen genau einzuhalten. Die Einzelheiten des Vorgehens sowie die Apparatur sind dem Original zu entnehmen.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 795—799 (1960). Eastern Reg. Res. Lab., Philadelphia 18, Pa. (USA). — [2] J. agric. Food Chem. **4**, 1018 (1956). L. Acker

Die Trennung der in Tomatenpüreefiltrat enthaltenen organischen und anorganischen Säureanionen gelingt D. B. Bradley[1] mittels Verteilungschromatographie. Der von der Pulpe abgetrennte Tomatenpüreesaft wird zunächst durch einen Kationenaustauscher in der H-Form (Dowex-50) gegeben, wodurch die Säuren mit Lauge titrierbar werden. Die sich anschließende Trennung der Säuren erfolgt durch Verteilungschromatographie an einer Kieselsäuresäule, wie sie von C. S. Marvel und R. D. Rands[2] beschrieben ist. Nach dem Ionenaustausch wird ein Volumen mit etwa 1 mÄq. Gesamtsäure in einem 50 ml-Kölbchen auf 1,5—2 l (Temp. unter 40° C) eingeengt. 2 g im Ofen getrocknete Kieselsäure werden gut mit der Probe vermischt, sodaß ein freifließendes Pulver entsteht; diese Mischung wird auf die trockene Kieselsäuresäule aufgegeben. Mit 5 ml Chloroform wird der Rückstand vom Becherglas auf die Säule gespült und dann ein Baumwollpfropf auf die Säule gesetzt. Zur Elution werden mit Hilfe von Luftdruck 9 verschiedene, mit Wasser gesättigte Gemische von Chloroform und 1-Butanol der Reihe nach durch die Säule geschickt: 250 ml 85 Vol-%: 15%; 50 ml 75:25; 200 ml 65:35; 150 ml 50:50; 50 ml 40:60; 150 ml 35:65; 100 ml 30:70; 100 ml 20:80; 200 ml Butanol und 200 ml Methanol. Das Eluat wird in 10 bzw. 50 ml-Fraktionen gesammelt und mit 0,02 n Natronlauge gegen Phenolrot-Indicator titriert. Titrierlösung und Indicator werden dabei durch Zusatz von 10—25 ml säurefreiem Methanol und Schütteln vermischt. Wegen Verunreinigungen im organischen Lösungsmittel sind Blind-Korrekturen für jedes Lösungsvolumen erforderlich. Die Reihenfolge der eluierten Säuren des Tomatenpüreefiltrats ist: Essigsäure, Milchsäure, Fumarsäure, Pyrrolidoncarbonsäure, Äpfelsäure, Citronensäure, Phosphorsäure, Salzsäure, Schwefelsäure und Galakturonsäure. Mit diesem Verteilungschromatographieverfahren werden jedoch die 3 ersten Säuren nicht aufgetrennt. Verf. trennt und identifiziert die einzelnen Säuren durch absteigende Papierchromatographie[3] mit 1-Pentanol, gesättigt mit 5 m Ameisensäure.

[1] J. agric. Food Chem. 8, 232—234 (1960). Agricult. Res. Dep., Cambell Soup Co., Riverton, N. J. (USA). — [2] Amer. chem. Soc. **72**, 2642 (1950). — [3] Lugg, J. W. H., u. B. T. Overell: Austr. J. Sci. Res., Ser. A **1**, 98 (1948). — Buch, M. C., R. Montgomery u. W. W. Porter: Analyt. Chemistry **24**, 489 (1952); vgl. diese Z. **138**, 375 (1953). R. Fresenius

Zur Bestimmung der fettfreien Milchtrockensubstanz kann man davon ausgehen, daß wasserfreie Lactose, Protein und Asche zueinander im Verhältnis von 13:9:2 stehen, und einen dieser Bestandteile dann zur Berechnung heranziehen. Bei der Untersuchung von 22 verschiedenen Magermilchpulvern neuseeländischer Herkunft stellten J. H. Halliday, E. H. W. J. Burden und J. J. Lamont[1] fest,

daß in diesen Erzeugnissen das Verhältnis im Mittel 11,55:10,40:2,05 betrug. Man muß daher in diesem Falle zur Berechnung der fettfreien Milchtrockensubstanz aus dem Lactosegehalt den Faktor 25,25/11,55 = 2,18, aus dem Proteingehalt den Faktor 25,25/10,40 = 2,43 benützen.

[1] Analyst 85, 839—840 (1960). T. Wall & Sons Ltd., The Friary Acton London (England). L. Acker

Die quantitative Bestimmung von p-Hydroxybenzoesäure, die als natürliches Reifungsprodukt in Käse vorkommen kann, nehmen F. Kiermeier, R. Jarczynski und B. Seemüller[1] in folgender Weise vor: 50 g entrindeter Käse werden mit 100 ml 26%iger Salzsäure 30 min am Rückflußkühler erhitzt, das Gemisch wird noch heiß filtriert. Das erkaltete Filtrat wird 4mal mit insgesamt 300 ml Äther ausgeschüttelt. An das zum Abdampfen verwendete Birnenkölbchen ist unten ein etwa 3 ml fassendes graduiertes Reagensglas angeschmolzen. In diesem Ansatz sammelt sich der Rückstand, der mit Aceton in Lösung gebracht und auf ein Volumen von 2,0 ml aufgefüllt wird. Zur Papierchromatographie (das Papier, Schl. & Sch. 2043b mgl, wird vorher mit 0,2 m Natriumcarbonatlösung getränkt und getrocknet) werden 10—50 μl verwendet [absteigend; Fließmittel: Butanol-Wasser (3:1)]. Zur Bestimmung der Lage des der p-Hydroxybenzoesäure zukommenden Flecken werden zwei Seitenstreifen, auf deren Startlinie die Vergleichssubstanz aufgetragen worden ist, ausgeschnitten und mit einer Lösung von 0,1 g diazotierter Sulfanilsäure in 20 ml 10%iger Na_2CO_3-Lösung besprüht. Die p-Hydroxybenzoesäure erscheint dabei als orangegelber Fleck mit einem R_f-Wert von 0,06 in der Nähe der Startlinie. Die diesen beiden Flecken auf dem restlichen Papier entsprechenden Papierstücke werden ausgeschnitten und in 25 ml-Meßkölbchen mit je 2 ml einer wäßrigen 4%igen Natriumboratlösung versetzt. Man läßt bei gelegentlichem Umschütteln etwa 20 min stehen, gibt je 1,0 ml diazotiertes Nitranilin (siehe unten) in die Kölbchen und füllt nach 15 min mit Wasser zur Marke auf. Nach 30 min wird die Extinktion im Elko I mit Filter S47 in 5 cm-Küvetten gemessen. Die Auswertung erfolgt an Hand von Eichkurven, die mit Standardlösungen von p-Hydroxybenzoesäure unter den gleichen Bedingungen aufgestellt worden sind. — *Diazotiertes Nitranilin.* 9 ml p-Nitranilinlösung [1,5 g p-Nitranilin in 400 ml verd. Salzsäure (1:9) lösen und zu 500 ml auffüllen] versetzt man in einem 100 ml-Meßkolben mit 9 ml 5%iger Natriumnitritlösung, schüttelt um und stellt in Eis. Nach 5 min setzt man weitere 36 ml Nitritlösung zu, füllt mit Wasser zur Marke auf und läßt noch 15 min in Eis stehen.

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **113**, 370—374 (1960). Chem. u. Phys. Inst., Süddeutsche Versuchs- u. Forschungsanstalt f. Milchwirtschaft, Weihenstephan. L. Acker

Vitamine. *Eine neue spektrophotometrische Methode zur Bestimmung von Vitamin A* von I. M. Jakovljevic[1] beruht auf der Farbreaktion mit einem Phosphorwolframsäure-Reagens. Es werden mehrere Arbeitsvorschriften für die Bestimmung in *Multivitamintabletten*, in *Fischleberölen*, *menschlichem Serum* usw. angegeben. Als Beispiel sei die *Bestimmung von Vitamin A in Margarine* angeführt. Bei einem Gehalt von etwa 3000 IE/100 g werden 5 g Margarine in einen 200 ml-Rundkolben eingewogen und mit 50 ml 6%iger Kalilauge 30 min lang verseift. Nach Abkühlen pipettiert man 100 ml Benzol hinzu und rührt das Flüssigkeitsgemisch gut um. Man überführt in einen 300 ml-Scheidetrichter, fügt 50 ml *wäßrige* 6%ige Kalilauge zu und schüttelt 20 sec lang. Die Benzolphase wird mit 5mal 50 ml 5%iger wäßriger Natriumchloridlösung und zuletzt mit 50 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknen des Benzolextraktes über 4 g wasserfreiem Na_2SO_4 dampft man ein, nimmt den

Rückstand mit 4 ml Chloroform, das 0,5% Äthanol enthalten muß, auf und überführt in ein Reagensglas (12×1,5 cm). Man fügt 0,6 ml Essigsäureanhydrid zu, schüttelt um und stellt 5 min in ein Wasserbad von 18—20° C. Darauf gibt man 0,1 ml Phosphorwolframsäure-Reagens (siehe unten) zu, schüttelt 5 sec um und verfolgt die Extinktion in einer 1 cm-Küvette bei 620 nm gegen eine Chloroform-Blindlösung bis zum Erreichen des Maximums. Die Auswertung erfolgt an Hand einer Eichkurve, die man mit einer Stammlösung von Vitamin A-Acetat nach Verseifung aufstellt. Die Einflüsse der einzelnen Faktoren auf die Farbentwicklung werden diskutiert. — *Phosphorwolframsäure-Reagens.* Man löst 1,200 g Phosphorwolframsäure in 0,3 ml Wasser und füllt mit Essigester im Meßkolben auf 20 ml auf. 0,1 ml dieser Lösung im Gemisch mit 4 ml Chloroform und 0,6 ml Acetanhydrid müssen eine farblose klare Lösung geben.

[1] Pharmac. Weekbl. **95**, 549—560 (1960). Analyt. Develop. Lab., Eli Lilly & Co., Indianapolis, Ind. (USA). L. Acker

Zur Bestimmung von Vitamin A in pharmazeutischen Präparaten hat R. Tardif[1] eine neue Methode angegeben. Er benützt zur Extraktion des Unverseifbaren Hexan und bestimmt dann die Extinktion bei 325 nm vor und nach Zerstörung von Vitamin A durch Behandeln mit 60%iger Schwefelsäure. Die Ergebnisse werden aus diesen Werten durch eine trigonometrische Berechnungsweise erhalten, die im einzelnen erläutert wird. Dieses Rechenverfahren soll der Morton-Stubbs-Korrektur an Genauigkeit überlegen sein. Zugesetztes Vitamin A wurde zu 100% wiedergefunden, während die USP XV-Methode nur 82—96% lieferte. Die Standardabweichung betrug nur ein Drittel derjenigen nach Morton-Stubbs.

[1] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **49**, 741—745 (1960). Res. Labs., Frank W. Horner Ltd., Montreal (Canada). L. Acker

Die Bestimmung einiger B-Vitamine in der Milch mit Hilfe mikrobiologischer Verfahren beschreibt K. Myszkowska[1]. Den Gegenstand der Untersuchungen bilden flüssige Kuh- bzw. Muttermilch sowie daraus hergestellte Milchpulver. Für die analytische Erfassung der einzelnen Vitaminvertreter sind folgende Mikroorganismen gewählt worden: Lactobacillus arabinosus 17-5 (für die Niacin- und Pantothensäurebestimmung), Lactobacillus fermenti 36 (für die Thiaminbestimmung) und Lactobacillus casei (für die Riboflavinbestimmung). Die Ausführung der Bestimmungen geschieht nach den Methoden von Sarett und V. H. Cheldelin[2] (Thiamin), E. D. Snell und Strong[3] (Riboflavin), E. D. Snell und I. D. Wright[4] (Niacin) sowie Skeggs und B. E. C. Wright[5] (Pantothensäure) in passend abgeänderter Form. — Alle Methoden sind in der Originalarbeit ausführlich beschrieben.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 637—643 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. Arzneimittel, Warszawa (Polen). — [2] Myszkowska, K., J. Tautt, S. Tuszyńska u. W. Woźniak: Acta Polon. Pharmac. **16**, 317 (1959). — [3] The Association of Vitamin Chemists Inc., „Methods of Vitamin Assay", Interscience Publ. Inc., New York 1951. — [4] J. biol. Chem. **139**, 675 (1941). — [5] Hawk, P.: „Practical Physiological Chemistry", Philadelphia, 1947. M. Hřivnáč

Ein papierchromatographisches Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Vitamin B_1 in Lebensmitteln beschreibt L. Wildemann[1]. Der aus dem zu untersuchenden Lebensmittel gewonnene Extrakt wird für die zweidimensionale Papierchromatographie auf dem Papier in einer Ecke aufgetragen. Man chromatographiert zuerst mit dem Gemisch Isopropanol-Wasser (4:1), das mit Eisessig auf pH 3,5 ein-

gestellt ist. Nach dem Trocknen besprüht man mit alkalischer Kaliumhexacyanoferrat(III)-lösung den in Betracht kommenden Streifen und mit 0,1 n Natronlauge den restlichen Bogen. Dann wird in der dazu senkrechten Richtung mit dem gleichen Laufmittel chromatographiert, das aber jetzt mit Natronlauge auf p_H 9 eingestellt ist. Der im UV-Licht fluorescierende Flecken (Thiochrom) wird ausgeschnitten und zusammen mit einem gleichgroßen Leerfleck und einem Fluorescenzstandard photographiert. Für die photographische Aufnahme benützt man ein System von drei nebeneinander angeordneten Linsen, die die Flecken und den Standard in einem Maßstab in das Objektiv der Kamera abbilden, daß die Bilder der größten vorkommenden Flecken noch in das Objektiv hineinpassen. Ein Blaufilter vor der Kamera gewährleistet, daß nur die für Thiochrom typischen Wellenlängen durchgelassen werden. Aus der Schwärzung der drei Felder auf dem Film, die in einem Photometer gemessen wird, läßt sich die Menge an Vitamin B_1 berechnen. Für die ausführliche Arbeitsvorschrift und die theoretischen Grundlagen des Auswertungsverfahrens wird auf die Originalarbeit verwiesen.

[1] Nahrung **4**, 497—511 (1960). Max-Planck-Inst. Ernährungsphysiol., Dortmund. — [2] Kaiser, H., u. L. Wildemann: Internat. Z. Vitaminforsch. **27**, 131 (1956). L. Acker

Die chemische Bestimmung von Vitamin E in Lebensmitteln nimmt W. Feldheim[1] nach einem Verfahren vor, das der Methode von Emmerie und Engel entspricht. — *Arbeitsvorschrift.* Die zerkleinerte Probe (mit 0,15—0,70 mg Tocopherol) wird in einen Schliffkolben eingewogen und — nach Zusetzen von Glasmehl oder Sand bei Gefahr einer Verklumpung — mit 20—40 ml 2 n methanolischer Kalilauge versetzt. Nach Zugabe von 5 ml peroxidfreiem Äther (zur Erniedrigung der Siedetemperatur) wird im Wasserbad von 70° C unter Stickstoff 20—60 min unter gelegentlichem Umschütteln verseift. Nach Abkühlen gibt man 15 ml Methanol, 40 ml Wasser und 50 ml peroxidfreien Äther zu und schüttelt zur Extraktion des unverseifbaren Anteils um. Man wiederholt mit 3mal 40 ml Äther die Extraktion, sammelt die Extrakte in einem Scheidetrichter über Wasser, wäscht mit 15 ml 0,4 n Kalilauge und mit dest. Wasser neutral, trocknet über Natriumsulfat, dampft unter Stickstoff im Wasserbad zur Trockne und nimmt den Rückstand mit 5 ml Benzol auf. Zum Entfernen von Sterinen wird bei — 15° C ausgefroren. Die Trennung anderer störender Stoffe erfolgt durch Adsorption an aktivierter Floridinerde (200 g Erde und 12,5 g $SnCl_2$ werden mit 500 ml konz. Salzsäure kurze Zeit gekocht; man saugt durch eine Glasfritte ab, wäscht dreimal mit je 400 ml absol. Alkohol und fünfmal mit je 200 ml Benzol; bei Aufbewahren in brauner Flasche 4 Wochen ohne Aktivitätsverlust haltbar). Dann wird die Benzollösung auf die Säule gegeben und unter leichtem Unterdruck mit viermal je 5 ml Benzol nachgewaschen, wobei die Säule nicht trockengesaugt werden darf. Vitamin E sammelt sich in der Vorlage. Man destilliert das Benzol im Vakuum bei 40° C ab und nimmt mit absolutem Alkohol auf. Nach Überführen in ein 25 ml-Meßkölbchen füllt man mit absol. Alkohol auf etwa 20 ml auf, gibt dann im abgedunkelten Raum 1 ml einer 0,2%igen alkoholischen $FeCl_3$-Lösung und 1 ml einer 0,5%igen alkoholischen 2,2'-Dipyridyllösung zu und füllt nunmehr auf 25 ml auf. Nach 10 min mißt man im Pulfrich-Photometer mit Filter S 50 in 1 cm-Küvetten gegen eine Vergleichslösung, die aus den Reagentien und 23 ml Alkohol bereitet worden ist. Die Auswertung erfolgt mit Hilfe einer Eichkurve oder nach der Gleichung: mg Vitamin E in 100 g $= E \cdot 0{,}704 \cdot 100/P$, wo E die Extinktion der Lösung bei 1 cm Schichtdicke und P die Einwaage in Gramm bedeuten.

[1] Nahrung **4**, 183—185 (1960). Inst. Ernähr. Potsdam-Rehbrücke, Akad. Wiss. Berlin. L. Acker

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Colorimetrische Borbestimmung in Pflanzen mit Hilfe von Chinalizarin. B. Bardzicka und A. Krauze[1] haben die Bestimmungsmethode von Scharrer[2] überprüft und festgestellt, daß das Verfahren wesentlich empfindlicher gestaltet werden kann, wenn man nicht wie Scharrer in 86%iger Schwefelsäure arbeitet, sondern die H_2SO_4-Konzentration auf 92% erhöht. Es wird daher die Anwendung dieser höheren Konzentration empfohlen. Von Störsubstanzen werden Cl^-, NO_3^- und F^- wie bei Scharrer durch Abrauchen mit Phosphorsäure entfernt. Mn^{IV}- und Mn^{VII}-Verbindungen werden durch Zusatz von Mohrschem Salz unschädlich gemacht. Diese Arbeitsweisen sind aber nur bis zu Gehalten von 8 μg B/g Probe zulässig; bei höheren Gehalten treten Borverluste ein. Das Bor muß dann durch die übliche Destillation von den Störsubstanzen getrennt werden. Das Lambert-Beersche Gesetz ist für den Konzentrationsbereich von 0—10 μg B/1,5 ml der Probe erfüllt, die mit Hilfe von Bor-Standardlösungen aufgestellte Eichungsgerade geht jedoch nur in dem Fall durch den Koordinatenursprung, wenn die gefundenen Extinktionswerte unter Berücksichtigung einer gleichartig behandelten und auch gegen Wasser als Vergleichsmedium abgemessenen Reagentienblindlösung korrigiert werden. Die Resultate sind in angeführtem Konzentrationsbereich mit einem $\pm 3{,}6\%$igen Fehler reproduzierbar. — *Ausführung.* Etwa 0,5—2,0 g des zu untersuchenden lufttrockenen Pflanzenmaterials werden in einer Quarzschale verascht und für kurze Zeit bei 450°C geglüht. Nach Abkühlung werden je Gramm der zu analysierenden Substanz 2 ml gesätt. $Ca(OH)_2$-Lösung [bzw. 0,5 g $Ba(OH)_2$ oder KOH je 2 g Probe] zugefügt. Nach dem Eindampfen wird 30 min bei 600°C geglüht. Die Asche wird mit 10 ml 1 n Orthophosphorsäure behandelt und durch ein dichtes Filter filtriert. 5 ml des Filtrats werden auf dem Wasserbad eingedampft, der Rückstand wird im Trockenschrank bei 150°C 2 Std lang getrocknet, dann in 5 ml konz. Schwefelsäure gelöst, mit einigen Kristallen Mohrschen Salzes versetzt und gut durchgemischt. Von dieser Lösung werden 1,5 ml in einem Probierrohr aus borfreiem Glas mit 1 ml 0,01%iger Chinalizarinlösung (in konz. Schwefelsäure) versetzt und nach gutem Durchmischen dicht abgeschlossen. Nach einer Wartezeit von 1—24 Std (die Farbintensität der Lösung ändert sich in dieser Zeit nicht, wenn das Probierglas dicht abgeschlossen ist) wird die Extinktion der Lösung in 5 mm-Küvetten am Pulfrich-Photometer unter Verwendung des Filters S 61 gegen Wasser als Vergleichsmedium gemessen. Eine Reagentienblindlösung wird gleichartig behandelt und gemessen.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 791—795 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Lehrk. f. landwirtsch. Chem., Landwirtschaftl. Hochsch. Olsztyn (Polen). — [2] Scharrer, K.: diese Z. **128**, 435 (1948). — Scharrer, K., H. Kuhn u. J. Luttmer: Landwirtsch. Forschung **B 8**, 26 (1955). — Vgl. auch H. Baron: diese Z. **143**, 339 (1954). M. Hřivnáč

Colorimetrische Bestimmung von Triphenylzinn-Resten auf Pflanzen. H. J. Hardon, H. Brunink und E. W. van der Pol[1] beschreiben die Anwendung der Methode von W. N. Aldridge und J. E. Cremer[2] zur Bestimmung des Fungicids Triphenylzinnacetat mit Dithizon. 150 g Pflanzenmaterial wird mit 300 ml Methylenchlorid extrahiert und eine aliquote Menge (10—50 ml) davon bei Zimmertemperatur zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wird in 6 ml Chloroform gelöst. Störende Schwermetallionen werden durch Schütteln dieser Lösung mit einer Boratpufferlösung vom p_H 8,4, die 2,5 g/l ÄDTA enthält, entfernt. Durch Passage einer Aluminiumoxid-Säule (stand. n. Brockmann) werden Diphenylzinn und andere Störstoffe aus der Chloroformlösung entfernt. Ist viel Chlorophyll zugegen, wird dies

durch eine zusätzliche dünne Schicht Infusorienerde auf der Säule entfernt. Das Eluat (etwa 3—5 ml) wird mit 5 ml Boratpuffer (siehe oben) 1 min geschüttelt, mit 2 ml 0,004%iger Lösung von Dithizon in Chloroform versetzt und nochmals 1 min geschüttelt. Nach Trennung der Phasen wird die Chloroformschicht bei 610 nm gegen eine Leerprobe gleicher Behandlung ohne Dithizon im Spektralphotometer (Unicam SP 500) gemessen. Die Empfindlichkeit beträgt 0,1 ppm.

[1] Analyst **85**, 847—849 (1960). Keuringsdienst van Waren, Amsterdam (Niederlande). — [2] Analyst **82**, 37 (1957); vgl. diese Z. **158**, 289 (1957). A. Niemann

Die schnelle Bestimmung von Kohlenstoff auf nichtleitenden Katalysatoren der erdölverarbeitenden Industrie durch Verbrennung und konduktometrische Messung des entstandenen Kohlendioxids wird von R. J. Fox, J. W. Robinson und E. W. Seefield[1] beschrieben. Benutzt werden ein Hochfrequenzinduktionsofen (Lindberg, Modell LI-501 F) mit einem Verbrennungsrohr aus Vycor-Glas und eine konduktometrische Kohlenstoffbestimmungsapparatur (Leco, Modell 515). Die Verbrennung der Probe von rund 0,2 g mit etwa 0,2 mg Kohlenstoff (entsprechend 0,1% C) erfolgt in einem keramischen Tiegel unter Zuschlag von Eisenchips (Leco, 160) und Zinnpulver, 20 mesh (Leco, 155) in einem Strom von hochgereinigtem Sauerstoff (über Oxydationskatalysator, Ascarit und Trocknungsmittel) von 250 bis 300 ml/min. Zur Aufheizung genügen 5 min, die CO_2-Absorption in der Bariumhydroxidlösung (siehe unten) ist in 10—15 min vollständig. Die Messung erfolgt in der Meßzelle gegen eine Bezugszelle (Wheatstonesche Brückenschaltung) und die Ergebnisse werden einer Eichkurve entnommen, die laufend überprüft werden muß. Die gefundenen Werte an 2 Proben des National Bureau of Standards sind etwas zu tief. Die erreichte Standardabweichung beträgt ungefähr $\pm 10\%$ rel. Der Blindwert des Eisens und Zinns wird berücksichtigt. — *Bariumhydroxidlösung.* 15 g $Ba(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$ werden in 500 ml CO_2-freiem Wasser gelöst und in 16 l CO_2-freies Wasser filtriert. Sodann werden 2 g Gelatine in 500 ml warmem Wasser gelöst und mit 5 ml 2-Äthylhexanol versetzt. Das Gemisch beider Lösungen wird auf 18 l aufgefüllt. Nach 1 Woche ist die Lösung gebrauchsfertig.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 328—332 (1960). Esso Res. Labs., Esso Standard, Div. of Humble Oil and Refining Co., Baton Rouge, La., (USA).
E. Bankmann

Zur Bestimmung von Spuren Quecksilber in Vinylestern, welche unter Verwendung von Quecksilberacetat als Katalysator hergestellt wurden, beschreiben C. E. R. Jones und G. E. J. Reynolds[1] folgende *Arbeitsweise:* Ein mit Rührer, Kühler und Gaseinleitungsrohr versehener 1 l-Dreihalskolben wird mit 15 ml Nitrobenzol beschickt. Nachdem die Wandungen des Kolbens gründlich benetzt worden sind, gibt man 250 g Probe (Vinylacetat oder Lösungen der höheren Ester), 6 ml Eisessig sowie 9 ml 2 n Salzsäure in den Kolben und leitet unter kräftigem Rühren 45 min Schwefelwasserstoff ein, und zwar 15 min bei Zimmertemperatur, 15 min während des Aufheizens zum Kochen (Wasserbad) und 15 min durch die am Rückfluß siedende Lösung. Danach versetzt man mit 250 ml siedendem Äthanol, welches 10 ml Nitrobenzol enthält und rührt weitere 5 min. Nach Entfernen des Rührers wird möglichst schnell durch einen Glasfiltertiegel Nr. 4 abgesaugt und nacheinander mit 80—100 ml kochendem Äthanol, 40—50 ml Schwefelkohlenstoff und 40—50 ml Äther gewaschen. Anschließend wird bei 110—120° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. — Quecksilberspuren bis herab zu 5 ppm können sicher bestimmt werden.

[1] Analyst **85**, 768—769 (1960). Vinyl Prod. Ltd., Carshalton, Surrey (England).
H. Garschagen